ÜBER DAS

DALTON'SCHE GESETZ.

INAUGURAL-DISSERTATION

DER

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHEN FACULTÄT

DER

KAISER-WILHELMS-UNIVERSITÄT STRASSBURG

ZUR ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VORGELEGT VON

B. GALITZINE

aus St. Petersburg.

STRASSBURG

Universitäts-Buchdruckerei von J. H. Ed. Heitz

(Heitz & Mündel)

1890.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41542727_0161

Ueber das Dalton'sche Gesetz.

Einleitung.

Das sogenannte Dalton'sche Gesetz sagt bekanntlich aus: «In einer Mischung verschiedener, chemisch nicht auf einander wirkender Gase, der gesamte von der Mischung auf die Gefässwände ausgeübte Druck setzt sich einfach aus der Summe der Partialdrucke jedes einzelnen Bestandteiles zusammen.» Auf gesättigte Dämpfe übertragen, lautet dies Gesetz wie folgt: Die Spannkraft des gesättigten Dampfes einer Flüssigkeit in einem mit Gas erfüllten Raum ist derjenigen im Vacuum gleich.

Man hielt dies Gesetz anfangs für unbedingt richtig und betrachtete es wie die Gesetze von Boyle-Mariotte und Gay-Lussac als ein allgemeines Naturgesetz. Später erhoben sich jedoch Zweifel an seiner Richtigkeit; und da die beiden Grundgesetze für einfache Gase sich als blos angenähert richtig erwiesen, war man zu der Vermutung berechtigt, dass auch das Dalton'sche Gesetz blos eine beschränkte Gültigkeit besitze. Diese Vermutung erwies sich als vollständig begründet; denn dieselben Ursachen, welche bewirken, dass die einfachen Gase den beiden erwähnten Grundgesetzen nicht in aller Strenge folgen, kommen auch bei Gasgemischen ins Spiel, und können folglich entsprechende Abweichungen vom Dalton'schen Gesetz hervorrufen. [1]

Um dieses Gesetz zu prüfen, sind eine ganze Reihe von verschiedenen Versuchen angestellt worden; jedoch die Frage nach der Anwendbarkeit des Dalton'schen Gesetzes und den Grenzen, innerhalb derer seine Richtigkeit als erwiesen angenommen werden darf, ist noch lange nicht endgültig entschieden; und zwar liegt der Grund hierfür hauptsächlich in den experimentellen Schwierigkeiten, welche die Untersuchung bot. Deshalb habe ich diese

---

[1] Auf die Natur dieser Abweichungen werde ich später ausführlich zurückkommen.

Frage wieder aufgenommen und einige weiter unten zu besprechende Versuche angestellt, welche mir nachher Veranlassung zu einigen theoretischen Betrachtungen boten. Demgemäss zerfällt meine Arbeit in drei Hauptteile:

I. Besprechung früherer Arbeiten und Untersuchungen;
II. Experimentelle Untersuchungen;
III. Theoretische Untersuchungen.

Vor allen Dingen möchte ich jedoch an dieser Stelle dem Herrn Prof. Dr. F. Kohlrausch für seine freundliche Unterstützung meinen besten Dank aussprechen, nicht minder auch dem Herrn Dr. O. Wiener, welcher mir bei manchen experimentellen Schwierigkeiten der Arbeit in so liebenswürdiger Weise seine Hülfe hat zu Teil werden lassen.

I. TEIL.

Besprechung früherer Arbeiten und Untersuchungen.

Ueber das Dalton'sche Gesetz.

Bei der Betrachtung des Dalton'schen Gesetzes müssten eigentlich zwei Fälle unterschieden werden, nämlich seine Anwendbarkeit 1) auf eine Mischung zweier Gase, 2) auf eine Mischung eines Gases mit dem gesättigten Dampf einer Flüssigkeit. Da es aber im Folgenden auf die Verschiedenheit dieser beiden Fälle zunächst nicht wesentlich ankommt, so wollen wir sie gemeinsam betrachten, ohne die Versuche der einen und der anderen Art von einander zu trennen.

Die kinetische Gastheorie führt in ihrer einfachsten Form allerdings unmittelbar auf das Dalton'sche Gesetz.[1] Jedoch ist dies nur mit gewissen Einschränkungen richtig, da bei der theoretischen Ableitung des Dalton'schen Gesetzes aus der kinetischen Gastheorie zwei sehr wichtige Factoren vernachlässigt worden sind: die innere Cohäsion der Gase, und die räumliche Ausdehnung der Moleküle. Dass beide von beträchtlichem Einfluss sein können, zeigt das abweichende Verhalten der einfachen Gase von den Gesetzen von Boyle-Mariotte und Gay-Lussac. Infolgedessen brauchen wir diesem aus der elementaren kinetischen Gastheorie gezogenen Schluss kein besonderes Gewicht beizulegen. In welcher Weise aber der Einfluss der Cohäsion und der Molekularausdehnung in Betracht gezogen werden muss, darauf werde ich hier nicht näher eingehen, da ich im dritten Teil vorliegender Schrift noch ausführlich auf diesen Gegenstand zurückzukommen gedenke.

---

[1] O. E. Meyer, Die kinetische Theorie der Gase. Breslau 1877, p. 28.

Die ersten Beobachtungen rühren von Dalton[1] selbst her, und sind später von Henry[2] erweitert worden. Ich erinnere an einen von Dalton ausgeführten Versuch:[3] Er benützte dabei einen Glasballon, der einerseits mit einer Luftpumpe, andererseits mit einem Manometer in Verbindung stand. Nachdem er die Luft aus dem Ballon ausgepumpt hatte, brachte er mittelst eines mit einem Hahn versehenen Trichters, der an dem oberen Teil des Ballons angebracht war, eine gewisse Menge Flüssigkeit in den Ballon hinein. Diese Flüssigkeit verdampfte fast plötzlich, und das Manometer zeigte die Spannkraft des gesättigten Dampfes jener Flüssigkeit bei der Versuchstemperatur an. Nachher wurde das Experiment wiederholt, jedoch etwas Luft in dem Ballon gelassen. Die Flüssigkeit verdampfte diesmal viel langsamer, aber nach Verlauf einer gewissen Zeit erreichte die Spannkraft des gesättigten Dampfes wieder ihre frühere Grösse. Je mehr Luft vorhanden war, desto langsamer verdampfte die Flüssigkeit, aber in allen Fällen war, wie Dalton fand, bei derselben Temperatur die Spannkraft des gesättigten Dampfes dieselbe. Daraus zog Dalton den Schluss, dass die Spannkraft des gesättigten Dampfes einer Flüssigkeit in Luft und im Vacuum gleich bleibe.

Alle Resultate der Beobachtungen, welche zur Aufstellung des Dalton-schen Gesetzes gedient haben, lassen sich in der folgenden, ebenfalls von Dalton herrührenden Hypothese zusammenfassen, dass verschiedenartige Gasmoleküle einander weder abstossen noch anziehen. Auch Henry[4] spricht sich dahin aus, dass jedes Gas für jedes andere so gut als ein Vacuum sei. Diese Hypothese ist häufig ganz falsch aufgefasst worden, indem man daraus den Schluss zog, dass verschiedenartige Gase keinerlei Druck auf einander ausübten. Diese Annahme ist offenbar ganz und gar unzulässig, da — wie O. E. Meyer[5] ganz richtig bemerkt — verschiedenartige, in demselben Raume sich neben einander bewegende Teilchen so gut wie gleichartige hin und wieder mit einander zusammenstossen, folglich da der Druck in nichts anderem besteht, als in der Summe der Stosskräfte, auf einander drücken müssen.

Wenn auch die Unzulässigkeit der eben erwähnten Annahme auf der Hand liegt, sind doch noch viele Beobachtungen ausgeführt worden, welche deutlich zeigen, dass verschiedenartige Gase in der That auf einander einen Druck ausüben. Lamont hat zum Beispiel in einer interessanten Abhandlung: «Die Dalton'sche Dampftheorie und ihre Anwendung auf den Wasserdampf der Atmosphäre»[6] durch einen sinnreichen Versuch gezeigt, dass dies

---

1 Manch. phil. soc. V (1802), p. 535; Gilbert's Annalen XII (1803), p. 385.
2 Nicholson's Journal VIII (1804), p. 297; Gilbert's Annalen XXI (1805), p. 393.
3 Gilbert's Annalen XV, p. 21.
4 Gilbert's Annalen XXI (1805), p. 394; Nicholson's Journal VIII, p. 297.
5 Die kinetische Theorie der Gase. Breslau 1877, p. 30.
6 Pogg. Ann. 118 (1863), p. 168.

bei Wasserdampf und Luft in der That der Fall ist. Ausserdem sei auch an die Untersuchungen von O. E. Meyer und Springmühl[1] erinnert.

Nach Dalton und Henry hat Gay-Lussac[2] die Richtigkeit des Dalton-schen Gesetzes nachzuweisen geglaubt. Er fand z. B., dass die ungesättigten Dämpfe von Alkohol und Wasser sich so mischen, als ob zwischen den Molekülen dieser zwei Körper keine gegenseitige Einwirkung vorhanden wäre. Die Dichtigkeit der Mischung dieser Dämpfe stimmte mit der nach dem Dalton'schen Gesetze berechneten sehr nahe überein.

Im Jahre 1836 veröffentlichte Magnus[3] eine wichtige Abhandlung über diesen Gegenstand; er fand, dass wenn man zwei Flüssigkeiten, die sich nicht mit einander vermischten, in das Vacuum eines Barometerrohrs hineinbrachte, bei jeder Temperatur die resultierende Spannkraft des Dampfes der Mischung einfach gleich der Summe der Spannkräfte jedes einzelnen Gases war. Wenn aber die betreffenden Flüssigkeiten die Eigenschaft besassen, sich mit einander zu vermischen, so verhielt sich die Sache ganz anders, insofern nämlich die resultierende Spannkraft regelmässig kleiner war als die Summe der Spannkräfte jedes einzelnen Dampfes. Da nun Alkohol und Wasser sich mit Leichtigkeit vermischen, so könnte man meinen, diese letztere Thatsache stände im Widerspruch mit der eben erwähnten Beobachtung Gay-Lussac's. Dies ist jedoch in Wirklichkeit nicht der Fall, da — wie schon Magnus selbst hervorgehoben hat — die Verhältnisse, unter denen seine und Gay-Lussac's Beobachtungen ausgeführt wurden, total verschieden waren. Bei Gay-Lussac waren Alkohol und Wasser in Dampfform übergeführt und standen nicht in Berührung mit dem flüssigen Gemisch, während Magnus mit gesättigten Dämpfen operierte, die in unmittelbarem Contact mit der entsprechenden Flüssigkeit standen.

Denselben Gegenstand behandelte später in sehr ausführlicher und sorgfältiger Weise Regnault,[4] wobei er die Gesetze, die vor ihm schon Magnus ausgesprochen hatte, vollständig bestätigt fand; was mit einander sich mischende Flüssigkeiten anbelangt, so ergab sich, dass die resultierende Spannkraft des gesättigten Dampfes der Mischung gewöhnlich kleiner war als die Spannkraft der flüchtigeren der beiden Substanzen, und jedenfalls kleiner als die Summe der Spannkräfte der einzelnen Bestandteile. Zu demselben Schluss wurde auch Duhem[5] durch thermodynamische Betrachtungen geführt.

---

[1] Pogg. Ann. 148 (1873), p. 540.

[2] Ann. de chim. 95 (1815), p. 314; auch Biot, Traité de physique I, p. 298, wo die Beobachtungen Gay-Lussac's zum ersten Mal beschrieben werden.

[3] Pogg. Ann. 38 (1836), p. 488.

[4] Mém. de l'Ac. des sciences XXVI, p. 722 u. 729.

[5] C. R. 102 (1886), p. 1449.

Diese wichtige aber complicierte Frage nach der Spannkraft des gesättigten Dampfes zweier oder mehrerer Flüssigkeiten muss ich jedoch aus dem Zusammenhang dieser Betrachtungen vollständig ausschliessen, denn wenn ich alle Arbeiten auf diesem Gebiete besprechen wollte, würde mich dies viel zu weit führen. Diese Frage könnte sehr gut den Gegenstand einer besonderen Untersuchung bilden, welche unmittelbar an das Dalton'sche Gesetz sich anschliessend zu Betrachtungen über die Dampfdruckerniedrigung eines Lösungsmittels bei der Lösung eines Körpers in demselben führen würde, ferner zu den Raoult'schen Gesetzen, von denen wieder der Uebergang zu den Gesetzen des osmotischen Druckes sich leicht ergiebt (Arrhenius'sches Verfahren). Ich wollte hier nur auf den inneren Zusammenhang aller dieser Fragen hinweisen, auf den ich am Schluss dieser Arbeit noch einmal zurückkommen werde.

Nachdem wir so unsere Aufgabe auf ein engeres Gebiet eingeschränkt haben, haben wir nur Mischungen von Gasen, oder was hier keinen wesentlichen Unterschied macht, Mischungen von ungesättigten Dämpfen zu untersuchen, ferner Mischungen eines mit seiner Flüssigkeit in Berührung stehenden gesättigten Dampfes mit einem Gas (oder ungesättigtem Dampf).

Nach dieser kleinen Abschweifung kehren wir wieder zu den Untersuchungen Regnault's zurück, dessen Beobachtungen ich etwas ausführlicher besprechen werde, da sie für die vorliegende Arbeit von besonderer Wichtigkeit sind. Im Anschluss an seine sehr ausgedehnten Untersuchungen über das Verhalten verschiedener Gase zum Boyle-Mariotte'schen Gesetze unterwarf Regnault auch einige Mischungen verschiedenartiger Gase einer experimentellen Untersuchung, um zu bestimmen, ob man die Compressibilität einer solchen Mischung aus ihrer bekannten Zusammensetzung und der bekannten Compressibilität jedes einzelnen Bestandteiles auf einfache Weise berechnen könne. Diese Berechnung setzt, wie es auch das Dalton'sche Gesetz verlangt, voraus, dass zwischen den Molekülen verschiedenartiger Gase keine Kräfte in Thätigkeit sind. Wenn die so berechnete Compressibilität der Mischung mit der beobachteten übereinstimmte, so war die Anwendbarkeit des Dalton-schen Gesetzes auf diese Fälle erwiesen.

In dieser Weise hat Regnault[1] zwei verschiedene Mischungen von Luft und Kohlensäure sowie auch zwei Mischungen von Wässerstoff und schwefliger Säure untersucht, wobei der angewandte Druck kaum 2 Atm. überstieg. Jedoch ergab sich hierbei kein einfaches Resultat; die Beobachtungen zeigen, dass für dieselbe Druckänderung die Compressibilität einer solchen Mischung jedenfalls zwischen derjenigen der Bestandteile liegt. Für kleine

[1] Mém. de l'Ac. XXVI, p. 256.

Druckänderungen jedoch, welche z. B. bei eudiometrischen Messungen vorkommen, kann nach Regnault das Dalton'sche Gesetz zur Berechnung der Compressibilität einer Mischung ohne Bedenken angewandt werden. Auf diese Beobachtungen Regnault's über die Compressibilität von Mischungen zweier Gase werde ich im III. Teil dieser Arbeit bei der Prüfung einer dort aufgestellten Theorie noch einmal zurückkommen.

Hier möchte ich gleich noch bemerken, dass nach den neueren Untersuchungen von Andrews[1] und Cailletet,[2] die ich bald ausführlicher besprechen werde, in der That für sehr hohe Drucke die Compressibilität einer Mischung zweier Gase nicht mehr in so einfacher Weise berechnet werden kann, sondern dort schon sehr beträchtliche Abweichungen vom Dalton'schen Gesetz eintreten.

Ausser diesen Beobachtungen über Mischungen zweier Gase hat Regnault auch das Verhalten von gesättigten Dämpfen in mit Gas erfüllten Räumen sorgfältig untersucht, um festzustellen, ob auch da etwa Abweichungen vom Dalton'schen Gesetze vorkommen können. Bei seinen ersten Versuchen[3] über diesen Gegenstand untersuchte Regnault die Spannkraft des gesättigten Wasserdampfes in Luft und Stickstoff für Temperaturen zwischen 0° und 40° C., wobei er fand, dass die Spannkraft des Wasserdampfes in einem Gase stets etwas kleiner blieb als im Vacuum; da aber der Unterschied nur sehr klein war, fast immer kleiner als $1/50$ der totalen Spannkraft, so glaubte Regnault diese Differenz einem constanten Fehler seiner Beobachtungsmethode zuschreiben und die Richtigkeit des Dalton'schen Gesetzes wenigstens innerhalb jener Grenzen anerkennen zu müssen.

Später nahm Regnault[4] diese Frage wieder auf und stellte weitere Versuche an, bei denen er, der verhältnismässig kleinen Spannkraft des Wasserdampfes wegen, andere, flüchtigere Flüssigkeiten, wie Aethyl-Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol in den Kreis seiner Untersuchungen zog. Wenn Abweichungen vom Dalton'schen Gesetz wirklich existierten, so mussten sie bei diesen Flüssigkeiten mit grösserer Schärfe hervortreten.

Die Versuchsanordnung bestand in folgendem: Ein grosser Glasballon von 600 bis 700 Ccm. Inhalt, der mit trockener Luft oder irgend einem anderen Gas gefüllt war, wurde mit einem Manometer in Verbindung gebracht. Im Innern des Ballons befand sich ein zugeschmolzenes Glaskölbchen mit der zu untersuchenden Flüssigkeit, welche vorher einige Zeit mit dem betreffenden Gas in Berührung gestanden hatte, um eine etwaige

---

[1] Philos. Mag. (5) Vol. I (1876), p. 84; Phil. Trans. 178 A (1887), p. 45.

[2] Journal de Physique (1) IX (1880), p. 192.

[3] Ann. de Chim. et de Phys. (3) XV, p. 129.

[4] Mém. de l'Ac. des Sciences XXVI, p. 679.

spätere Absorption des Gases im Ballon möglichst zu vermeiden. Zur Kontrolle hatte Regnault auch die Quantität der hineingebrachten Flüssigkeit variieren lassen, um sich zu überzeugen, dass die störende Wirkung der Absorption von verschwindendem Einfluss war. Eine besondere Vorrichtung gestattete, den ganzen Apparat auf constanter Temperatur zu halten. Man bestimmte zunächst den Druck der trockenen Luft oder des Gases, dann brachte man durch Erhitzen das Kölbchen zum Springen und bestimmte alsdann die Spannkraft des gesättigten Dampfes der betreffenden Flüssigkeit bei verschiedenen Temperaturen.

Zuerst untersuchte Regnault die Spannkraft des Aetherdampfes. Bei der ersten Versuchsreihe war der Druck der trockenen Luft bei 0° gleich 731,9 mm. Die Temperatur variierte zwischen 5°,17 und 20°,78 C. Ich gebe hier die Regnault-Zahlen an, um sie nachher einer Besprechung zu unterwerfen. Δ bedeutet den Ueberschuss der Spannkraft im Vacuum gegen diejenige in Luft. Alle Beobachtungen erfolgten bei constantem Volumen.

Tabelle I.

Temperatur	Δ	
5,17	6,6 mm	
14,42	5,1	Capacität des Ballons = 668 Ccm.
14,38	8,0	Volumen der Flüssigkeit =
20,78	6,1	7,4 Ccm.
20,78	5,8	
11,09	3,1	
11,11	3,8	
19,37	9,1	
12,22	3,7	

Man sieht deutlich, dass die Spannkraft des Aethers in Luft wirklich kleiner ist als im Vacuum. Jedoch ist der Gang der Zahlen sehr unregelmässig, was meiner Ansicht nach hauptsächlich davon herrührt, dass Regnault sehr grosse Ballons von fast 3/4 l Inhalt für seine Untersuchung angewandt hat. Auf diesen Einfluss des Volumens komme ich im II. Teil bei der Besprechung meiner eigenen Beobachtungen ausführlich zurück.

Die zweite Reihe von Beobachtungen wurde mit abnehmenden Temperaturen angestellt, um sicher zu sein, dass bei jeder Temperatur die Sättigung des Raumes eine möglichst vollständige sei. Auf diese Weise erhielt Regnault die folgenden Zahlen (der Druck der trockenen Luft bei 0° war 724,2 mm):

Tabelle II.

Temperatur	Δ	
33,51	20,1 mm	
33,62	20,9	Capacität des Ballons = 690 Ccm.
30,97	13,4	Gewicht der Flüssigkeit =
26,52	6,5	7,7 gr.
22,83	4,4	
20,05	4,2	
19,99	4,1	
14,26	3,3	

Aus diesen Zahlen ergiebt sich, dass in der Nähe des Siedepunktes (Aethyl-Aether siedet bei 35°,0) der Unterschied zwischen der Spannkraft im Vacuum und der in Luft bis zu 21 mm ausmachen kann. In Prozenten ausgedrückt beträgt dieser Unterschied nur 2,8 %; der Gang dieser Zahlen ist viel regelmässiger, wie es auch für abnehmende Temperaturen zu erwarten war, und zwar zeigt sich, dass mit abnehmender Temperatur auch Δ abnimmt. Es muss jedoch bemerkt werden, dass die Grössen Δ in beiden Tabellen nur nach den maximalen beobachteten Spannkräften in Luft berechnet wurden; für constante Temperatur ist nämlich Δ keineswegs constant, sondern kann sich mit der Zeit beträchtlich ändern.

Diese Aenderung wird ersichtlich aus der folgenden Tabelle, wo die Zahlen Δ im Allgemeinen nicht mehr dem Maximum der beobachteten Spannkraft entsprechen, sondern die für eine bestimmte Temperatur gemachten Beobachtungen in Intervallen von je einer halben Stunde angestellt wurden.

Tabelle III.

Temperatur	Δ	
16,73	10,8 mm	
16,75	10,4	Druck der trockenen Luft bei
20,78	10,6	0° = 706,9 mm.
20,79	10,7	Volumen und Gewicht der
29,31	36,2	Flüssigkeit nicht angegeben.
29,31	30,3	
29,31	26,0	
22,84	13,7	
22,86	17,9	
22,84	16,3	

Diese Tabelle zeigt, dass für die Temperatur von 29°,31 die Spannkraft sich um mehr als 10 mm geändert hat; für andere Temperaturen blieb dagegen die Spannkraft ziemlich constant. Dieser Umstand zeigt sehr deutlich, welche Unregelmässigkeit in diesen verwickelten Erscheinungen herrschen kann.

Auffallende Unterschiede der Zahlen Δ ergeben sich aus dem Vergleich der Tabellen II und III. So ist z. B.

nach Tab. III für t = 22°,86	Δ = 17,9 mm.
» Tab. II » t = 22°,83	Δ = 4,4

Bei fast genau gleichen Temperaturen differieren hier die Spannkräfte um 13,5 mm und zwar bei verhältnismässig niedriger Temperatur.

Der grösste Wert von Δ findet sich mit 36,2 mm in Tab. III für 29°,31, was für diese Temperatur 5,8 % der Spannkraft im Vacuum ausmachen würde.

Bei diesen Beobachtungen Regnault's zeigt sich also die Spannkraft des Aethers in Luft in der That kleiner als im luftleeren Raum; das Maximum der beobachteten Abweichung beträgt 5,8 %; ferner lässt sich aus dem sehr unregelmässigen Gang der Zahlen Δ schliessen, dass sie, wenigstens was ihre absoluten Werte anbetrifft, mit einer gewissen Unsicherheit behaftet sind.

Nach einer Bemerkung Regnault's zu diesen Tabellen erhielt man die grössten Werte für die Spannkraft des Aethers in Luft, wenn man, nach plötzlicher Abkühlung des Ballons zum Zweck rascher Condensierung des Dampfes, gleich eine constante Temperatur im Bade herstellte und für diese Temperatur die entsprechende Spannkraft sofort beobachtete. Hielt man nachher die Temperatur des Bades constant und bestimmte die Spannkraft des Aetherdampfes von Viertelstunde zu Viertelstunde, so sah man die Spannkraft fortwährend sinken; und zwar konnte dieses Sinken stundenlang andauern. Wenn man dagegen die Temperatur des Bades langsam bis zu der gewünschten constanten Höhe steigen liess, so nahm die dieser Temperatur entsprechende Spannkraft mit der Zeit stetig zu, ohne jedoch weder die normale Spannkraft im Vacuum zu erreichen, noch diejenige, welche bei derselben Temperatur gleich nach starker Condensation des Dampfes beobachtet worden war.

Auf Regnault's Erklärung dieses eigentümlichen Verhaltens der Spannkraft des Aetherdampfes in Luft komme ich gleich zurück, nachdem ich erst die Resultate seiner anderen Beobachtungen kurz angegeben habe.

Ausser Aether untersuchte Regnault nach dieser Methode auch die Spannkraft des Schwefelkohlenstoffs und des Benzols in Luft. Diese Flüssigkeiten sind weniger flüchtig als Aether, und daher sind auch die Abweichungen vom Dalton'schen Gesetz erheblich kleiner. So ist z. B. für Schwefelkohlenstoff

bei t = 13°,5	Δ = 2,0 mm.
t = 30°,7	Δ = 4,3

Zu gleichem Zwecke wandte Regnault aber auch noch eine andere Methode an, welche im Vergleich zu der eben beschriebenen einige Vorteile gewährt: In ein sorgfältig calibriertes eudiometrisches Rohr, das jedoch in seinem oberen Teil keine Platindrähte trug, wurde irgend ein Gas geleitet und der von ihm ausgeübte Druck bei verschiedenen Volumina bestimmt. Nachher wurde durch eine gewisse Vorrichtung, welche ich hier nicht näher zu beschreiben brauche, eine gewisse Menge ungesättigten Aetherdampfes hineingeleitet und wieder der ausgeübte Druck bei verschiedenen Volumina gemessen. Dieser Versuch gestattete zunächst zu bestimmen, inwieweit sich ein Gemisch von Gas und ungesättigtem Dampf abweichend vom Boyle-Mariotte'schen Gesetze verhielt, und später, nachdem die ersten Flüssigkeitsteilchen sich niedergeschlagen haben, zu untersuchen, ob die Spannkraft des Aetherdampfes von der Menge condensierter Flüssigkeit abhängt.

In dieser Weise untersuchte Regnault die Spannkraft des Aetherdampfes in Luft, Wasserstoff und Kohlensäure. Diesen letzteren Beobachtungen mit Kohlensäure legt er kein besonderes Gewicht bei, denn die Kohlensäure wird von Aether ziemlich stark absorbiert, was bei diesen Messungen von beträchtlichem störenden Einfluss ist. Sämmtliche Beobachtungen wurden bei einer Temperatur von 7°,7 ausgeführt. Dieser Temperatur entspricht im Vacuum eine Spannkraft des Aetherdampfes von 260 mm.

Das Hauptergebnis dieser zweiten Reihe von Untersuchungen besteht wesentlich in folgendem: Wenn der Aetherdampf sich auf den Wänden des Gefässes in Gestalt von Thau niederzuschlagen anfing, so hatte seine Spannkraft bei weitem noch nicht 260 mm erreicht. Wenn man das Volumen weiter reducierte, um die Menge condensierter Flüssigkeit zu vergrössern, sah man auch die Spannkraft des Dampfes fortwährend steigen und sich der normalen Spannkraft im Vacuum nähern. Eine Uebereinstimmung mit dieser trat nur dann ein, wenn sich eine dicke Schicht Aether auf der Oberfläche des zur Absperrung dienenden Quecksilbers gebildet hatte, jedoch nur sofort nach der Verminderung des Volumens. Denn ganz ähnlich wie bei der ersten Versuchsreihe nahm auch hier die Spannkraft des Aetherdampfes in einem Gas bei constanter Temperatur mit wachsender Zeit stetig ab.

Diese und die früher besprochenen Unregelmässigkeiten, sowie auch den Einfluss der Zeit auf die beobachtete Spannkraft erklärt Regnault durch die störende Wirkung der Glaswände des Apparates, und zwar in folgender Weise: Wenn man eine Flüssigkeit in einem mit Luft erfüllten Glasgefäss bis zu einer gewissen constant bleibenden Temperatur erwärmt, so sendet dieselbe Dampf aus, dessen Spannkraft diejenige im Vacuum zu erreichen strebt. Nun aber wird dem Dampfraum wegen der hygroskopischen Affinität des Glases ein Teil des Dampfes entzogen und an den Gefässwänden condensiert. Die so durch Condensation entstandene Flüssigkeitsschicht kann

sich nur bis zu einer gewissen Dicke vermehren. Hat sie deren Grenzwert überschritten, so werden die Flüssigkeitsteilchen durch die Wirkung der Schwere an den Wänden entlang nach unten fliessen und sich wieder mit der ursprünglichen Flüssigkeit vereinigen. Könnten die dem Dampfraum entzogenen Teilchen sofort durch neue ersetzt werden, wie dies z. B. bei der Verdampfung im Vacuum der Fall ist, so würde nach Regnault der Druck des gesättigten Dampfes einer Flüssigkeit in einem Gas keine Erniedrigung erfahren. In Wirklichkeit hindert aber das Vorhandensein eines Gases die rasche Verdampfung der Flüssigkeit, und es dauert immer eine gewisse Zeit, bis die Dampfteilchen durch das vorhandene Gas hindurch bis zu den obersten Schichten des Dampfraumes durchdiffundiert haben, so dass z. B. die in der Zeiteinheit verdampfte Flüssigkeitsmenge schon nicht mehr ausreicht, um die an den Gefässwänden condensierte vollständig zu ersetzen. Da aber die Anzahl der in der Volumeneinheit vorhandenen Teilchen in dieser Weise kleiner wird, so muss auch die Spannkraft des Dampfes einer Flüssigkeit im Gase etwas kleiner ausfallen, wie dies in der That von Regnault beobachtet worden ist. Diese Verringerung des Dampfdruckes dauert fort bis zu demjenigen Moment, wo die in der Zeiteinheit condensierte Flüssigkeitsmenge der von neuem verdampften völlig gleich ist.

Dieser Vorgang giebt auch eine Erklärung dafür, warum das Maximum der Spannkraft in einem Gase sofort nach einer reichlichen Condensation eintritt. In diesem Fall hat die an den Wänden condensierte Flüssigkeit noch keine Zeit gehabt, nach unten zu fliessen. Sobald dies aber geschehen ist, sinkt allmählich auch die Spannkraft, und dieses Sinken kann mitunter stundenlang dauern.

Hierbei möchte ich darauf aufmerksam machen, dass bei der ersten Methode, wo das Volumen constant gehalten wurde, Regnault bei rascher Condensation des Dampfes immer bedeutend kleinere Werte für die Spannkraft des Aetherdampfes in Luft im Vergleich zu derjenigen im Vacuum beobachtet hat (s. Tab. II); bei der zweiten Methode hingegen, wo die Temperatur constant blieb, und das Volumen plötzlich verringert wurde, um eine rasche Condensation herbeizurufen, konnte er für eine kurze Zeit sogar eine Gleichheit der Spannkräfte in Luft und Vacuum constatieren. Regnault geht auf diesen Unterschied nicht näher ein, wenn auch die Versuchsergebnisse im Widerspruch zu einander zu stehen scheinen; meiner Ansicht nach verdienen aber diese beiden Fälle eine besondere Besprechung; ich werde daher gleich auf sie zurückkommen.

Auf Grund der eben angeführten Betrachtungen über die störende Wirkung der Wände auf die beobachtete Spannkraft des Dampfes einer Flüssigkeit in Luft oder irgend einem anderen Gas hat Regnault aus seinen Beobachtungen den Schluss gezogen, dass das Dalton'sche Gesetz für eine

Mischung von Gas mit gesättigtem Dampf ein theoretisches Gesetz sei, welches sich wahrscheinlich vollkommen bestätigen liesse, wenn man den störenden Einfluss der Wände eliminieren könnte, etwa dadurch, dass man diese Wände durch eine Flüssigkeitsschicht von bestimmter Dicke ersetzte, was jedoch praktisch offenbar nicht ausführbar ist. Regnault führt also alle beobachteten Anomalien auf die hygroskopische Affinität des Glases zurück.[1]

Dieser Schluss Regnault's scheint mir etwas gewagt, denn die beobachteten Abweichungen vom Dalton'schen Gesetze sind durchaus nicht unbedeutend (Maximum = 5,8 %), insbesondere was die Zahlen der Tab. II betrifft, welche unter für die Sättigung des Dampfraumes sehr günstigen Verhältnissen erhalten worden sind. Es muss nach den Beobachtungen Regnault's zugegeben werden, dass die Glaswände unter Umständen auf die beobachtete Spannkraft sehr störend einwirken können, insbesondere bei so grossen Volumina, wie Regnault sie zu seinen Untersuchungen angewandt hat; ob aber alle Abweichungen auf diese störende Wirkung zurückgeführt werden können, ist eine Frage für sich, auf welche wir jetzt etwas näher eingehen müssen.

Die Richtigkeit der Annahme Regnault's, besonders die Erklärung, dass die Zunahme der Spannkraft bei der Compression eines Gemisches von Gas und Dampf der Adhäsion des Dampfes an den Wänden des Raumes zuzuschreiben sei, wird von Wüllner auf Grund seiner teils mit Grotrian,[2] teils mit Velten ausgeführten Versuche, sowie auch derjenigen von Herwig[3] bestritten. Die Versuche Wüllner's bestanden wesentlich in folgendem: Kleine abgewogene Flüssigkeitsmengen wurden in einen Dampfraum eingeführt, welcher nach Belieben verkleinert werden konnte. In demselben Wasserbad befand sich ein zweiter Dampfraum, der einen erheblichen Ueberschuss von Flüssigkeit besass, so dass der vorhandene Dampf das wirkliche Maximum der Spannkraft anzeigen konnte. Beide Dampfräume waren sorgfältig luftfrei gemacht.

Durch Verkleinerung des ersten Dampfraumes konnte man eine Sättigung in demselben bewirken, was sich durch den auf den Gefässwänden sich bildenden Beschlag erkennen liess. Es wäre nun wohl zu erwarten gewesen, dass in dem Augenblick, wo der Beschlag sich zeigte, also der Dampfraum einen Ueberschuss von Flüssigkeit enthielt, auch die Spannkraft das dieser Temperatur entsprechende Maximum erreicht hätte. In Wirklichkeit aber war das weder bei Wüllner und Grotrian noch bei Herwig der Fall; die beobachtete

---

[1] Metallische Gefässe würden für diese Untersuchungen vielleicht am zweckmässigsten sein, da nach den Untersuchungen von Warburg und Ihmori (Wied. Ann. XXVII [1886], p. 481) Wasser z. B. vom Platin nicht absorbiert wird.

[2] Wied. Ann. XI (1880), p. 545.

[3] Pogg. Ann. 137 (1869), p. 592; auch: Wüllner, Lehrb. d. Exp.-Phys. III, 4. Aufl., p. 704.

Spannkraft war immer kleiner, und es bedurfte noch einer ganz erheblichen Verkleinerung des Volumens, um dieses Maximum der Spannkraft zu erreichen. Bezeichnen wir durch p_c die Spannkraft im Augenblick wo die Condensation des Dampfes mit Sicherheit wahrgenommen war und durch p_s die zu dieser Temperatur gehörige maximale Spannkraft, d. h. die Spannkraft im zweiten Dampfraum, so war, wie gesagt, p_c immer kleiner als p_s, wobei noch für die meisten von Wüllner untersuchten Flüssigkeiten das Verhältnis $\frac{p_c}{p_s}$ eine für dieselbe Flüssigkeit von der Temperatur unabhängige Constante war. Für Aether z. B. war $\frac{p_c}{p_s} = 0{,}987$. Nun sagt Wüllner:[1] «Gegen die naheliegende Erklärung, dass diese Condensation vor Eintritt der Maximalspannung eine Folge der Adhäsion des Dampfes an den Glaswänden sei, spricht zunächst der Umstand, dass mit steigender Temperatur das Verhältnis $\frac{p_c}{p_s}$ im allgemeinen nicht wächst. Denn alle unsere sonstigen Erfahrungen weisen darauf hin, dass die Adhäsion mit steigender Temperatur abnimmt.»

Bei diesen Beobachtungen hat sich auch folgendes merkwürdige Resultat ergeben. Auch im zweiten Dampfraum nahm der Dampfdruck bei Verminderung des Volumens etwas zu, obgleich derselbe doch vollständig hätte gesättigt sein sollen. Ferner konnte man durch Verminderung des Volumens des ersten Dampfraumes die Spannkraft des Dampfes in demselben erheblich über die im zweiten Dampfraum bringen. Dies sind jedenfalls sehr merkwürdige anomale Erscheinungen, dass es unter Umständen wohl möglich ist, solche Werte für die Spannkraft eines Dampfes zu erreichen, welche die des sogenannten gesättigten Dampfes noch übersteigen. Auf diese Thatsache mache ich hier aufmerksam, da ich bei meinen eigenen Versuchen ein ziemlich ähnliches Phänomen beobachtet habe.

Man könnte vielleicht geneigt sein, diese von Wüllner beobachtete Zunahme der Spannkraft des Dampfes bei Verkleinerung des Volumens einer etwa im Dampfraume vorhandenen Luftmenge zuzuschreiben, aber wie schon erwähnt, waren die Dampfräume vorher sorgfältig luftfrei gemacht worden. Hätte ausserdem die Luft diese Abweichungen hervorgerufen, so hätten die Druckzunahmen dem Boyle-Mariotte'schen Gesetze folgen müssen, was aber, wie Wüllner ausdrücklich bemerkt, keineswegs der Fall war. (Der Druck nahm bedeutend weniger zu.)

Wüllner bestimmte auch die Dichtigkeit des gesättigten Dampfes einer Flüssigkeit in Glaskugeln von verschiedenen bekannten Grössen, um zu unter-

---

[1] Lehrb. d. Exp.-Phys. III, 4. Aufl., p. 706.

suchen, ob die Condensation des Dampfes an den Wänden auf die Dampfdichte von Einfluss sei. Diese Versuche, auf deren Einzelheiten ich nicht näher eingehe, gaben ihm ein Mittel an die Hand, die Menge des an den Glaswänden condensierten Dampfes zu ermitteln. Aus denselben ergab sich jedoch keine merkliche Adhäsion.

Aus allen diesen Beobachtungen Wüllner's ist man wohl den Schluss zu ziehen berechtigt, dass wenigstens bei reinen Dämpfen die Adhäsion des Dampfes an den Wänden keine merkliche Wirkung ausübt. Die beobachteten Anomalien scheinen ihren Grund in dem Verhalten der gesättigten Dämpfe selber zu haben und nicht von sekundären Wirkungen abzuhängen. Die Sache verhält sich so, als ob die sogenannte Spannkraft des gesättigten Dampfes, d. h. die Spannkraft bei Ueberschuss von Flüssigkeit, keine eigentliche Constante wäre, sondern zwischen gewissen Grenzen schwanken könnte. Dieses merkwürdige Resultat sprechen Wüllner und Grotrian in den Worten aus:[1] «Bis jetzt können wir uns des Schlusses nicht erwehren, dass eine constante Maximalspannung der Dämpfe in dem bisher angenommenen Sinne nicht existiert.»

Dass solche Anomalien in der Spannkraft des Dampfes einer Flüssigkeit wirklich möglich sind, kann auf Grund theoretischer Betrachtungen klar gemacht werden. Nehmen wir die sehr bekannte Van der Waals'sche,[2] oder noch besser die erste Clausius'sche[3] Zustandsgleichung, welche nach den neueren Untersuchungen Nadeschdins[4] auch wirklich auf den flüssigen Zustand angewandt werden darf, so stellt sich bekanntlich die Isotherme durch eine Curve dar, wie Fig. 1 sie zeigt; als Abscissen sind die Volumina, als Ordinaten die entsprechenden Drucke aufgetragen. Ziehen wir die Gerade FB parallel der V-Achse, und zwar so, dass der Flächeninhalt ADC gleich dem von CEB ist, so stellt nach dem Maxwell-Clausius'schen Theorem[5] die Ordinate OF den Druck des gesättigten Dampfes der Flüssigkeit bei der gegebenen Temperatur dar. Der Beweis dieses Satzes lässt sich auf Grund des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie leicht führen. In jedem Punkte dieser Isotherme mit Ausschluss der Strecke DCE befindet sich der Körper im stabilen Gleichgewicht, denn jeder Verkleinerung des Volumens entspricht eine gleichzeitige Vermehrung des Drucks. Nur auf der Strecke DCE ist das Gleichgewicht labil, und in diesem Zwischenzustand ist bis jetzt noch kein Körper beobachtet worden. Nun haben die Beobach-

---

[1] Wied. Ann. XI (1880), p. 604.

[2] Ueber die Continuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes. Leipzig 1881.

[3] Wied. Ann. IX (1880), p. 337.

[4] Exners Rep. 23, p. 617, 685, 759. 1887.

[5] Van der Waals, Continuität etc., p. 91.

tungen von Donny,[1] Dufour,[2] Krebs[3] und Anderer gezeigt, dass man unter Rücksichtnahme auf gewisse Vorsichtsmassregeln eine Flüssigkeit über ihren Siedepunkt erwärmen kann, ohne sie in Dampf zu verwandeln. Diesem Zustand würde auf der Isotherme das Curvenstück AD entsprechen. Es berechtigt uns dies also zu der Vermutung, dass auch die anderen Zustände, welche dem Curvenstück EB entsprechen, herstellbar sind, was mit den eben angeführten Beobachtungsresultaten Wüllners in vollkommener Uebereinstimmung stehen würde.

Van der Waals schliesst sich dieser Ansicht völlig an. Anderseits ist es auch durch die Versuche von Coulier,[4] Aitken[5] und Kiessling[6] bekannt, dass Luft mit Wasserdampf übersättigt werden kann, und ganz neulich hat Blümcke[7] durch seine Versuche mit Gemischen von Kohlensäure und schwefliger Säure gezeigt, dass dieser Verflüssigungsverzug, der dem Teile BE der Isotherme entsprechen würde, wirklich herbeigeführt werden kann, und dass dann die Spannkraft des von der Mischung ausgesandten Dampfes vom Volumen der Mischung selber abhängig ist. Auch für reine Kohlensäure und schweflige Säure konnte Blümcke einen Verflüssigungsverzug nachweisen, doch lässt sich bei Gemischen diese Erscheinung viel schärfer beobachten. Aehnliches haben in allerjüngster Zeit auch Ramsay und Young[8] gefunden. Für die von ihnen untersuchten Mischungen fanden sie keinen eigentlichen maximalen Dampfdruck, weil der Druck vom relativen Volumen der Flüssigkeit und des Dampfes abhängt. Man vergleiche auch die von Guglielmo und Musina[9] mit Schwefelkohlenstoff angestellten Versuche.

Bei seiner Untersuchungsmethode verfuhr nun Regnault in ganz derselben Weise wie Wüllner; vom ungesättigten Zustand ausgehend brachte er durch Verkleinerung des Volumens den Dampf zur Condensation. Dabei fand er ähnlich wie Wüllner dass die Spannkraft des Dampfes nicht ganz unabhängig sei von dem Volumen der schon condensierten Menge. Man braucht aber, wie wir gesehen haben, die Wirkung der Absorption der Wände zur Erklärung dieser Erscheinung eigentlich gar nicht zuzuziehen,

---

1 Ann. de chim. et de phys. (3) XVI.

2 Pogg. Ann. CXXIV (1865), p. 295.

3 Pogg. Ann. CXXXIII (1868), p. 673; CXXXVI (1869), p. 144.

4 Journ. de pharm. et de chim. (4) 22 (1875), p. 165.

5 Nature XXIII (1881), p. 195, 384.

6 Abh. des naturw. Ver. Hamburg-Altona III, Abth. 1884; siehe auch R. von Helmholtz in Wied. Ann. XXVII (1886), p. 508.

7 Wied. Ann. XXXVI (1889), p. 911.

8 Zeitschr. für phys. Chem. III (1889), p. 63.

9 Riv. scient.-industr. di Firenze, Anno XIX (1887) N. 16—17, p. 186.

denn solche Anomalien liegen so zu sagen in der Natur der Sache, in dem natürlichen Verhalten gesättigter Dämpfe.

Man kann sich auch denken, dass beim Vorhandensein eines indifferenten Gases im Dampfraum, diese Anomalien in stärkerem Grade auftreten könnten; denn ein Gas muss die Condensation des Dampfes einigermassen aufhalten, weil seine Moleküle zwischen denjenigen des Dampfes sich beständig hin und her bewegen. Dass in der That das Vorhandensein eines Gases den Uebergang in den flüssigen Aggregatzustand hindert, erkennen wir aus der Thatsache, dass ein indifferentes Gas nach den Beobachtungen Ansdell's,[1] Andrews[2] und Anderer die kritische Temperatur einer Flüssigkeit erniedrigt.

In Uebereinstimmung mit Wüllner und Grotrian haben neulich Guglielmo und Musina[3] durch einige bald zu besprechende Versuche gezeigt, dass wenigstens bei kleinen Volumina die störende Wirkung der Wände bei Gemischen ziemlich gering ist. Bei grossen Volumina muss sich jedoch die Sache anders verhalten,[4] und meiner Ansicht nach können die sehr grossen Abweichungen und Unregelmässigkeiten in den Dampfspannungen, welche Regnault bei seiner ersten Untersuchungsmethode unter Anwendung grosser Volumina gefunden hat, wenigstens teilweise sehr wohl auf die störende Wirkung der Gefässwände zurückgeführt werden.

Aber trotzdem naturgemässe Anomalien in dem Verhalten der gesättigten Dämpfe, sowie auch die störende Wirkung der Gefässwände zu den Abweichungen und Unregelmässigkeiten der Beobachtungsresultate Regnaults in hohem Grade beigetragen haben, kann ich mich doch der Schlussfolgerung Regnaults, dass nämlich das Dalton'sche Gesetz ein theoretisch strenges sei, nicht anschliessen. Aus Regnaults Beobachtungen kann man dies keineswegs folgen; denn die Abweichungen sind viel zu gross, um auf secundäre Ursachen zurückgeführt werden zu können.

Die Beobachtungen Regnaults sind in einem verhältnismässig sehr geringen Temperaturintervall ausgeführt. Es musste von grossem Interesse sein, dieselben bei viel höheren Temperaturen und Drucken fortzusetzen, um eine klarere Einsicht in diese complicierten Erscheinungen gewinnen zu können. Dieser Erweiterung von Regnaults Beobachtungen habe ich auch einen Teil meiner eigenen experimentellen Untersuchungen gewidmet.

---

[1] Proc. Roy. Soc. 34 (1882), p. 113; Beibl. VII (1883), p. 257.

[2] Phil. Mag. 1876 (5), Vol. I, p. 78; Proc. Roy. Soc. 23 (1875), p. 581; siehe auch II. Teil dieser Arbeit.

[3] Riv. scient.-industr. di Firenze XIX (1887) N. 16—17, p. 186; Beibl. XII (1888), p. 464.

[4] Wie dies aus meinen Versuchen hervorgeht; siehe II. Teil dieser Schrift.

Obgleich so Regnault das Dalton'sche Gesetz vor etwaigen Angriffen zu schützen suchte, indem er es als ein theoretisches anerkannte, wurde dessen Richtigkeit doch zu verschiedenen Malen angezweifelt. So hat z. B. Krönig am Schlusse einer im Jahre 1864 erschienenen Arbeit,[1] welche diese Frage in ausführlicher Weise behandelt, auf die ich aber hier nicht näher eingehen möchte, die Resultate seiner Untersuchungen in folgende Worte zusammengefasst:[2] «Ich glaube nachgewiesen zu haben, dass die Dalton'sche Lehre, nach welcher die Atome heterogener Luftarten sich gegenseitig nicht abstossen, vor der Kritik einer gesunden Mechanik nicht zu bestehen vermag. Ist die Daltons'che Theorie falsch, so kann die Theorie von Partialdrucken oder Partialspannungen, welche lediglich darauf gegründet ist, nicht richtig sein.»

Denselben Gegenstand behandelten einige Jahre später Troost und Hautefeuille[3] bei ihren Untersuchungen über die Dichte überhitzter Dämpfe, wobei sie zu dem Schlusse gelangten, dass das Dalton'sche Gesetz auf ein Gemisch zweier verschiedener Dämpfe nicht ohne weiteres anwendbar sei, da der nach der Partialdrucktheorie ausgerechnete Druck grösser als der direct beobachtete ausfiel.

Es würde uns zu weit führen, wenn wir auf die Einzelheiten dieser Untersuchungen eingehen wollten; wir müssen uns mit diesen kurzen Angaben begnügen und uns nun den viel wichtigeren Arbeiten Andrews zuwenden. Ueberhaupt sind diesem Forscher, durch dessen Untersuchungen auf diesem Gebiet verschiedene Fragen wirklich eine Antwort gefunden haben, die grössten Verdienste zuzuschreiben. Nach einer im Jahre 1875 erschienenen sehr wichtigen Schrift[4] hat Andrews die Verflüssigungsdrucke der Kohlensäure bei verschiedenen Temperaturen, so wie auch das Verhalten dieses Gases zu den Gesetzen von Boyle-Mariotte und Gay-Lussac sorgfältig untersucht. Aber auch dem Dalton'schen Gesetz wandte er seine Aufmerksamkeit zu, und gelangte dabei zu dem Resultat, dass dieses Gesetz für sehr stark comprimierte Gase unrichtig sei. Zum Beweis führt Andrews folgendes Zahlenbeispiel an: Bei einer Temperatur von 7°,6 C. wird reine Kohlensäure unter einem Druck von ungefähr 42,5 Atm. flüssig, während man ein Gemisch von 3 Vol. Kohlensäure mit 4 Vol. Stickstoff bei derselben Temperatur einem Druck von 283,9 Atm. aussetzen kann, ohne dass die Kohlensäure sich als Flüssigkeit niederschlägt, obwohl das Volumen hierbei auf den 378. Teil reduciert wird. Andrews meint sogar, dass kein Druck ausreichen würde, das Gemisch zu verflüssigen, so lang die Temperatur nicht auf

---

[1] Ueber die Concentration der Luftarten. Pogg. Ann. 123 (1864), p. 299.
[2] l. c. p. 332.
[3] C. R. 83 (1876), p. 333, 975.
[4] Proc. Roy. Soc. XXIII (1875), p. 581; Phil. Mag. (5) Vol. I (1876), p. 78.

—20° C. gebracht wird. Es bedarf nur eines Zusatzes des 10. Teils Luft oder Stickstoff zu Kohlensäure, um ihre kritische Temperatur um mehrere Grade zu erniedrigen. Es bietet keine Schwierigkeit für diesen Fall unter Benützung der Clausius'schen Zustandsgleichung und der Blümcke'schen Constanten,[1] welche allem Anschein nach am zuverlässigsten sind, den Partialdruck der Kohlensäure nach der Dalton'schen Theorie auszurechnen; es ergiebt sich dabei ein Druck von 48,9 Atm. Wäre kein Stickstoff vorhanden, so müsste sich die Kohlensäure unter diesem Druck schon längst verflüssigt haben.

An derselben Stelle bemerkt Andrews, dass die Anomalien im Verhalten des Wasserdampfes in Luft eigentlich davon herrühren, dass das Dalton'sche Gesetz nur annäherungsweise als richtig betrachtet werden darf, und sich nicht auf eine etwaige störende hygroskopische Wirkung der Gefässwände zurückführen lassen.

In einer anderen, viel später erschienenen Notiz[2] behauptet Andrews, ohne irgend welchen Zahlenbeleg dafür beizubringen, dass bei Mischungen von Kohlensäure und Stickstoff unter hohem Druck beträchtliche Abweichungen vom Dalton'schen Gesetz eintreten. Die Beimischung eines sogenannten permanenten Gases erniedrige die kritische Temperatur.

Die für uns wichtigsten Beobachtungen Andrews' sind diejenigen, welche erst vor kurzem nach dem Tode des Verfassers veröffentlicht worden sind.[3] Die betreffende Abhandlung enthält ein reiches Zahlenmaterial über die Compressibilität einer Mischung von 3 Vol. Kohlensäure mit 4 Vol. Stickstoff bei verschiedenen Temperaturen. Andrews selber hat eigentlich aus seinen Beobachtungen wenige Schlüsse gezogen, obgleich dieselben unbedingt eingehende Verarbeitung und Besprechung verdienen. Zunächst untersuchte er die Zusammendrückbarkeit des erwähnten Gemisches bei einer Temperatur von 2°,2, nachher bei 7°,5, 31°,3 und 48°,4 C. unter Anwendung von sehr hohem Druck; das Maximum desselben betrug 283,90 Atm.[4] In keinem Falle konnte Andrews trotz dieses hohen Druckes die Bildung von flüssiger Kohlensäure wahrnehmen, obgleich bei der ersten Beobachtungsreihe (bei 2°,2) die Temperatur um 29° unter der kritischen Temperatur der Kohlensäure stand. Um auch das Verhalten dieses Gemisches zum Dalton'schen Gesetz zu bestimmen, verfuhr Andrews auf folgende Weise: Er berechnete nach dem Boyle-Mariotte'schen Gesetz den Partialdruck des Stickstoffs und unter-

---

[1] Beibl. XII (1888), p. 458.

[2] Proc. Roy. Soc. 40 (1886), p. 254; Beibl. X (1886), p. 679.

[3] Phil. Trans. Vol. 178 A (1887), p. 45.

[4] Das ist die unreducierte Angabe eines Wasserstoffmanometers. Der wirkliche Druck ist gleich 356,9 Atm.

suchte alsdann die Abhängigkeit des Druckes der im Gemisch befindlichen Kohlensäure vom Volumen. Die auf diesem Weg gewonnenen Curven wichen an derjenigen für reine Kohlensäure in beträchtlicher Weise ab, woraus Andrews den Schluss zog, dass das Dalton'sche Gesetz für stark comprimierte Gasgemische als unrichtig anzusehen sei, und dass die von Regnault beobachteten Anomalien der Spannkraft des Wasserdampfes in Luft sehr wahrscheinlich unmittelbar auf diese Ungenauigkeit zurückgeführt werden können. Aus dem Umstand, dass in keinem der vorliegenden Fälle bei so starken Compressionen sich Flüssigkeit gebildet hat, folgt, dass dieser Zusatz von Stickstoff zu Kohlensäure die kritische Temperatur der letzteren in ganz beträchtlicher Weise erniedrigt.

Um in dieser letzten Frage etwas Klarheit zu schaffen, zog Andrews noch andere Mischungen in den Kreis seiner Untersuchungen. Dabei zeigte sich, dass z. B. bei einer Mischung von $6,_2$ Vol. Kohlensäure mit 1 Vol. Stickstoff, einer Mischung also, die viel kohlensäurereicher war, bei $3,^{\circ}5$ C. die ersten Spuren von Flüssigkeit sich bei einem Druck von 48,3 Atm. erkennen liessen. — Für eine andere Mischung von 3,43 Vol. Kohlensäure mit 1 Vol. Stickstoff bestimmte Andrews die kritische Temperatur zu 14°, während die der reinen Kohlensäure nach Andrews $= 30^{\circ},9$ ist.

Wir sehen also, dass Andrews die Unzulässigkeit des Dalton'schen Gesetzes für stark comprimierte Gase erkannte, und dieses Resultat seiner Untersuchungen in voller Schärfe aussprach; wie gross aber eigentlich die Abweichungen vom Dalton'schen Gesetze sind, und zu welchen Resultaten die Anwendung der Partialdrucktheorie führt, darüber lässt er sich nicht näher aus. Alle diese Fragen lassen sich jedoch mit Hülfe des vorliegenden Beobachtungsmaterials beantworten; und da sie zur Lösung der von mir aufgestellten Aufgabe wesentlich beitragen können, so habe ich alle diese Rechnungen ausgeführt, und die Resultate derselben in den gleich mitzuteilenden Tabellen zusammengestellt. Aehnliche Rechnungen mit demselben Material sind ganz neulich von Margules[1] ausgeführt worden, jedoch in verhältnismässig geringem Umfang. Margules fand, dass der nach der Partialdrucktheorie berechnete Gesamtdruck der Mischung stets kleiner war als der direct beobachtete. Für einen Gesamtdruck von 80 Atm. betrug der Unterschied bei 31°,1 schon 1,3 Atm. Auf die Einzelheiten dieser Rechnungen kann ich hier nicht eingehen, und verweise deshalb auf die citierte Originalabhandlung Margules'.

Was nun meine Behandlung der Zahlenangaben Andrews' betrifft, so ist zunächst zu bemerken, dass derselbe die verschiedenen Drucke des Gemisches an einem Wasserstoffmanometer mass; um dessen Angaben in Atm.

---

[1] Wien. Ber. XCVII. Nov. 1888

auszudrücken, habe ich mich der Clausius'schen Zustandsgleichung bedient unter Benützung der von Sarrau für Wasserstoff berechneten Constanten.[1] Die Partialdrucke der Kohlensäure und des Stickstoffs sind ebenfalls nach der Clausius'schen Zustandsgleichung ausgerechnet, indem ich dabei für Stickstoff die Sarrau'schen,[2] für Kohlensäure dagegen die ganz neulich von Blümcke[3] berechneten Constanten benutzte, da letztere mir am zuverlässigten schienen. Bei Vergleichung der Summe dieser Partialdrucke mit dem von Andrews direct beobachteten Druck des Gemisches ergiebt die Differenz beider Zahlen die Grösse der Abweichung vom Dalton'schen Gesetz.

Die Clausius'sche Zustandsgleichung lautet bekanntlich wie folgt:[4]

$$\left[p + \frac{a}{T\,(v+\beta)^2}\right](v - b) = TR$$

worin p den Druck, v das Volumen und T die absolute Temperatur bezeichnen; a, β, b und R sind constante Grössen, deren Werte für die drei erwähnten Gase hier zusammengestellt werden mögen:

	a	β	b	R	
Wasserstoff :	0,0551	—0,000430	0,000887	0,003663	(Sarrau)
Stickstoff :	0,4464	0,000263	0,001359	0,003663	(Sarrau)
Kohlensäure :	2,0935	0,000977	0,000843	0,003688	(Blümcke)

Bei diesen Werten der Constanten ist als Druckeinheit der Druck einer Atmosphäre angenommen, Volumeinheit dasjenige Volumen, welches das betreffende Gas bei 0° und unter dem Drucke einer Atmosphäre einnehmen würde. In den folgenden Tabellen bedeuten nun:

p_w die nach dem Boyle-Mariotte'schen Gesetz berechnete Angabe eines Wasserstoff-Manometers

p_g den nach der Clausius'schen Formel corrigierten Gesamtdruck des Gemisches

t die Temperatur des Gasgemisches in Celsiusgraden ausgedrückt

v das vom Gemisch eingenommene Volumen[5]

---

[1] C. R. 94 (1882), p. 847.

[2] l. c.

[3] Beibl. XII (1888), p. 458.

[4] Wied. Ann. IX (1880), p. 337.

[5] Wobei als Volumeinheit das Volumen des Gemisches bei 0° und unter dem Druck einer Atmosphäre angenommen ist.

p_1 den Partialdruck des Stickstoffes } nach dem Dalton'schen
p_2 den Partialdruck der Kohlensäure } Gesetz berechnet
p die Summe beider ($= p_1 + p_2$)
Δ die Grösse der Abweichung vom Dalton'schen Gesetz ($= p - p_g$)
Alle Drucke sind in Atmosphären ausgedrückt.

Zusammendrückbarkeit eines Gemisches von 3 Vol. CO_2 und 4 Vol. N_2.

Erste Beobachtungsreihe. Temp.: 2°,2 C.

p_w	p_g	t	v	p_1	p_2	p	Δ
42,05	43,30	2,32	0,02138	26,83	17,76	44,59	+ 1,29
48,68	50,36	2,34	1805	31,76	20,51	52,27	1,91
51,64	53,52	2,08	1681	34,07	21,72	55,79	2,27
54,73	56,85	2,38	1575	36,40	22,94	59,34	2,49
58,43	60,85	2,06	1455	39,35	24,40	63,75	2,90
62,63	65,42	2,10	1338	42,80	26,06	68,86	3,44
67,20	70,43	2,16	1229	46,60	27,81	74,41	3,98
79,47	84,03	2,21	0998	57,43	32,30	89,73	5,70
87,73	93,33	2,21	881	65,11	35,09	100,2	6,9
97,21	104,2	2,17	772	74,40	38,00	112,4	8,2
108,6	117,4	2,21	668	86,23	41,11	127,3	9,9
123,4	134,9	2,25	568	101,9	44,24	146,1	11,2

teilweise flüssig

Bemerkung. Erst nachdem diese Rechnungen zum grössten Teil ausgeführt waren, habe ich von der neuen Mitteilung Margules' an die Wiener Academie vom 6. Juni 1889 Kenntnis nehmen können. Die Rechnungen Margules' sind den meinen vollständig analog; da sie aber etwas anders ausgeführt sind, teile ich meine eigenen Rechnungen hier mit. Die von Margules und mir berechneten Abweichungen vom Dalton'schen Gesetz haben denselben Gang.

Obgleich in dieser und der folgenden Tabelle die reine Kohlensäure bei den letzten Drucken schon teilweise flüssig sein musste, gebe ich doch ihren Partialdruck, wie er sich nach der Clausius'schen Zustandsgleichung berechnet, immer noch an.

Die Zahlen der elften Zeile der zweiten Tabelle sind wenig zuverlässig, da wie schon Margules (Wien. Ber. 98, Juni 1889) hervorgehoben hat, bei Andrews vermutlich ein Schreibfehler vorliegt (79,22 statt 78,22).

Zweite Beobachtungsreihe. Temp.: 7°,5 C.

pw	pg	t	v	p_1	p_2	p	Δ
39,68	40,79	7,50	0,02350	24,91	16,76	41,67	+ 0,88
41,56	42,78	7,50	2231	26,24	17,55	43,79	1,01
43,66	44,99	7,50	2109	27,75	18,43	46,18	1,19
46,00	47,49	7,53	1987	29,45	19,40	48,85	1,36
51,48	53,36	7,51	1744	33,56	21,66	55,22	1,86
54,75	56,88	7,59	1625	36,03	22,98	59,01	2,13
58,24	60,68	7,50	1512	38,70	24,36	63,06	2,38
62,46	65,25	7,50	1391	42,07	26,04	68,11	2,86
67,07	70,30	7,50	1274	45,95	27,89	73,84	3,54
73,00	76,88	7,50	1149	50,96	30,17	81,13	4,25
79,22	83,84	7,51	1054	55,59	32,15	87,74	3,90?
87,20	92,80	7,50	0926	63,34	35,19	98,53	5,73
96,50	103,5	7,08	808	72,59	38,34	110,9	7,4
108,7	117,6	7,48	691	85,30	42,17	127,5	9,9
144,0	160,1	7,54	495	120,7	49,08	169,8	9,7
166,4	188,6	7,50	422	143,3	51,19	194,5	5,9
173,4	197,5	7,49	404	150,3	51,56	201,9	4,4
215,7	254,8	7,50	332	187,7	51,78	239,5	— 15,3
283,9	356,9	7,49	272	239,0	48,80	287,8	— 69,1

teilweise flüssig

Dritte Beobachtungsreihe. Temp.: 31°,3 C.

pw	pg	t	v	p_1	p_2	p	Δ
42,26	43,51	31,35	0,02445	26,12	17,93	44,05	+ 0,54
49,43	51,21	31,31	2055	31,09	20,95	52,04	0,83
55,82	58,07	31,21	1795	35,62	23,59	59,21	1,14
63,87	66,96	31,40	1542	41,53	26,91	68,44	1,48
72,34	76,30	31,14	1337	47,93	30,30	78,23	1,93
89,26	95,33	31,06	1045	61,52	36,93	98,45	3,12
110,0	119,1	31,36	816	79,35	44,51	123,9	4,8
145,6	161,9	31,35	586	112,1	55,43	167,5	5,6
221,7	262,8	31,30	377	181,6	69,07	250,7	— 12,1

Vierte Beobachtungsreihe. Temp. 48°,4 C.

p_w	p_g	t	v	p_1	p_2	p	Δ
41,90	43,13	48,22	0,02635	25,64	17,87	43,51	+ 0,38
48,80	50,48	48,11	2239	30,21	20,74	50,95	+ 0,47
55,86	58,85	48,48	1929	35,15	23,76	58,91	+ 0,06
64,18	68,03	48,43	1662	40,86	27,13	67,99	— 0,04
72,54	77,39	48,66	1448	47,01	30,62	77,63	+ 0,24
110,5	121,4	48,38	0896	76,74	45,47	122,2	+ 0,8
147,1	166,3	48,49	646	108,0	58,04	166,0	— 0,3
223,6	269,8	48,47	430	168,1	75,29	243,4	— 26,4

Diese Tabellen zeigen, dass im allgemeinen die Summe der Partialdrucke beider Gase grösser als der wirklich beobachtete Druck ausfällt, wobei der Unterschied bei niedriger Temperatur ganz bedeutende Werte annehmen kann. Ausserdem stellt sich das merkwürdige Resultat heraus, dass bei fortgesetzter Compression die Abweichungen Δ anfangs zunehmen, ein Maximum erreichen, dann wieder abnehmen, durch Null hindurch ins Negative übergehen, ja sogar sehr bald grosse negative Werte erreichen. Obgleich die absoluten Werte von Δ bei so kleinen Volumina v etwas fehlerhaft sein können, da die Manometerangaben schon ganz beträchtliche Correctionen erfordern[1], so beeinflusst das den Gang der Zahlen Δ doch nicht wesentlich. Bei einem bestimmten kleinen Volumen wird $\Delta = 0.$; für diesen Punkt führt also das Dalton'sche Gesetz zu einem richtigen Wert des Gesamtdruckes. Wird das Volumen noch mehr vermindert, so ändert Δ sein Vorzeichen.

Je höher die Temperatur, desto kleiner sind die Abweichungen. Bei der letzten Beobachtungsreihe, die bei der Temperatur von 48°,4 C. ausgeführt wurde, also bei einer Temperatur, welche die kritische der reinen Kohlensäure um 17° übersteigt, sind die Abweichungen Δ (mit Ausschluss des letzten Wertes) ganz minimal.

Wir wenden uns nun den Untersuchungen von Guglielmo und Musina[2] zu, welche die Frage aufstellten, ob das vom Dalton'schen Gesetz abweichende

[1] Die letzte Druckangabe in der zweiten Tabelle erfordert schon eine Correction von 73 Atm.

[2] Riv. scient.-industr. di Firenze, Anno XIX (1887) N 16—17, p. 185.

Verhalten der Spannkraft eines Dampfes in einem mit Gas erfüllten Raum wirklich auf die hygroskopische Wirkung der Wände zurückgeführt werden kann, wie dies von Regnault behauptet worden war.[1] Ihre Versuche bestanden wesentlich in folgendem: In den oberen Teil eines Barometerrohrs wurde Luft und Aether, beziehungsweise Aetherdampf eingeführt, und zwar in solcher Menge, dass ein Ueberschuss von flüssigem Aether die Sättigung des Dampfraumes garantierte. Durch eine besondere Vorrichtung (bei den ersten Versuchen mittels einer kleinen Bürste, welche sich im oberen Teil des Barometerrohrs hin und her bewegen liess, bei der zweiten Beobachtungsreihe dagegen durch besondere Bewegungen des Barometerrohrs selber) konnte man den flüssigen Aether in unmittelbare Berührung mit den Gefässwänden bringen und dieselben mit Aether benetzen. Wegen der Einzelheiten dieser Manipulationen verweise ich auf die Originalabhandlung; ich bemerke hier nur noch, dass bei der zweiten Versuchsreihe im oberen Teile des Rohrs sich etwas Watte befand, die vom Aether durchtränkt wurde und denselben nachher an den Wänden herabrinnen liess. Nachdem der Apparat längere Zeit (die ganze Nacht hindurch) stehen geblieben war, wurde der Gesamtdruck der Luft und des Aethers gemessen; dann wurden die Glaswände des Barometerrohrs mittels der erwähnten Einrichtung mit Aether benetzt, und sofort wieder der Druck beobachtet. Zwischen beiden Drucken ergab sich nur ein sehr geringer Unterschied von 1—2 mm, und zwar war der Druck nach Benetzung der Wände etwas grösser. Regnault hatte bei derselben Versuchstemperatur (23°) einen Unterschied von 10 mm zwischen der Spannkraft des Aetherdampfes in Luft und derjenigen im Vacuum gefunden.

Aus diesen Beobachtungen zogen Guglielmo und Musina den Schluss, dass die störende hygroskopische Wirkung der Gefässwände ganz unbedeutend ist, und folglich nicht ausreicht, dass vom Dalton'schen Gesetz abweichende Verhalten gesättigter Dämpfe in mit Gas erfüllten Räumen zu erklären.

Ausser obigen Experimenten, welche zum Zweck hatten, den Einfluss der Adhäsion der Dämpfe an den Gefässwänden festzustellen, veranstalteten Guglielmo und Musina noch andere Versuche, um darzuthun, wie sich eigentlich Gemische von ungesättigten, in der Nähe ihres Sättigungspunktes befindlichen Dämpfen mit einem anderen Gas zum Dalton'schen Gesetz verhalten. Ein Volumen V eines ungesättigten Dampfes, dessen Druck = h war, wurde mit einem Volumen v irgend eines anderen Gases, welches unter

---

[1] Hier mag bemerkt werden, dass beim Comprimieren von ungesättigtem Dampf von Schwefelkohlenstoff auch Guglielmo und Musina nach der ersten Bildung von flüssigem Schwefelkohlenstoff, eine Zunahme der Spannkraft beobachtet haben.

einem Druck H von ungefähr einer Atm. stand, gemischt und das ganze Gemenge auf das ursprüngliche Volumen V reduciert. Der Gesamtdruck in diesem Falle heisse h'. Sollte das Dalton'sche Gesetz richtig sein, so müsste die folgende Beziehung bestehen:

$$Vh + v \,.\, H = Vh'$$

oder:

$$\frac{v}{V} = \frac{h' - h}{H}$$

Zunächst wurde nun das Verhältnis $\frac{v}{V}$ der Volumina bestimmt, indem man bei diesem Versuch Luft mit Luft mischte, sodann wurde in das Volumen V statt Luft eine gewisse Menge Schwefelkohlenstoff oder Aethyl-Aether hineingebracht, und zwar so viel, dass das ganze Volumen V sich mit ungesättigtem Dampf der betreffenden Flüssigkeit erfüllte, und zugleich dafür gesorgt, dass dieser Dampf sich nicht weit von seinem Condensationspunkte befand; nach Einführung von Luft und Reduction des ganzen Volumens auf V, wurde dann das Verhältnis $\frac{v}{V}$ nochmals bestimmt;[1] es stellte sich heraus, dass $\frac{v}{V}$ in diesem Falle immer zu klein ausfiel, was unmittelbar darauf hindeutet, dass der Gesamtdruck h' der Mischung kleiner sein muss, als es das Dalton'sche Gesetz verlangt.

Die Zahlenangaben sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt, wobei nicht zu vergessen ist, dass sie sich auf ein Gemisch von einem Volumen Dampf mit ungefähr dem dritten Teil seines Volumens von einem anderen Gas beziehen, denn $\frac{v}{V}$ ergab sich ungefähr gleich 0,36.

Bezeichnen wir wieder die Grösse der Abweichung vom Dalton'schen Gesetz mit Δ, so haben wir für

	Temp.	Δ
Schwefelkohlenstoff — Luft	29°	1,1 mm
Aethyl-Aether — Luft	25	2,3
Aethyl-Aether — Wasserstoff	25	1,3
Aethyl-Aether — Kohlensäure	25	6,3[2]

Aus dieser Zusammenstellung folgt, dass die Spannkraft eines Dampfes in einem mit Gas erfüllten Raum in der That kleiner ist als im Vacuum. Für ein Gemisch von einem Volumen Aetherdampf mit gleichem Volumen

[1] Für die Constanz der Temperatur wurde besonders gesorgt.

[2] Diesem letzten Wert schenken die Verfasser wenig Vertrauen.

Luft, deren Druck eine Atmosphäre beträgt, soll nach Guglielmo und Musina dieser Unterschied schon 4,6 mm betragen.

Aehnliche Versuche, wie die eben beschriebenen, sind in neuerer Zeit von F. Braun[1] ausgeführt worden. Er stellte sich die Frage, ob der Druck eines in der Nähe seines Condensationspunktes stehenden Gases sich beim Mischen mit einem anderen Gas ändere. Zu diesem Zweck wurde ein Gefäss mit Kohlensäure, ein anderes mit schwefliger Säure (SO_2) gefüllt. Zwischen beiden Gefässen konnte mit Hülfe von Hähnen eine Verbindung hergestellt werden, ausserdem stand eines derselben in Communication mit einem Manometer. Beide Gefässe waren von Eis umgeben. Zuerst wurde durch Oeffnen besonderer Hähne der Druck in beiden Gefässen gleich demjenigen der Atmosphäre gemacht, dann jene Hähne wieder geschlossen, und die Verbindung zwischen beiden Gefässen hergestellt. Die beiden Gase fingen dabei an, ineinander zu diffundieren, und nun beobachtete man am Manometer, ob irgend welche Druckänderung vor sich ging.[2] Nach einer Stunde hatte diese Druckänderung ihren maximalen Wert erreicht. Diese Erscheinung kann auf folgende Ursachen zurückgeführt werden: Zunächst dehnt sich jedes einzelne Gas bei diesem Versuch auf das Doppelte seines Volumens aus, und da kein Gas, am allerwenigsten aber in der Nähe ihres Condensationspunktes stehende Dämpfe dem Boyle-Mariotte'schen Gesetz in aller Strenge folgen, so kann schon durch diese Ausdehnung allein eine Druckänderung hervorgerufen werden; ausserdem aber auch durch die Ungenauigkeit des Dalton'schen Gesetzes, auf welch letztere es hier nur ankommt. Um deren Grösse zu bestimmen, muss an der beobachteten Druckänderung für jedes Gas eine Correction angebracht werden wegen der Abweichungen vom Boyle-Mariotte'schen Gesetz. Die Bestimmung dieser Correctionen ist nicht leicht, denn es handelt sich hier nur um sehr kleine Grössen, und ein kleiner Fehler bei diesen Reductionen kann auf das Resultat von beträchtlichem Einfluss sein. Diese Reductionen kann man nun entweder den älteren Versuchen Regnaults, oder den neueren F. Fuchs' entnehmen; aber die erlangten Resultate stimmen schlecht überein, wie die nachstehende Zusammenstellung ergiebt. Die Ausdehnung auf das doppelte Volumen ist überhaupt ein Hauptnachteil an der Versuchsanordnung F. Braun's; Guglielmo's und Musina's Versuche waren besser angestellt, da das Volumen des ungesättigten Dampfes immer constant blieb; das Gas hingegen dehnte sich zwar etwas aus, doch sind für Luft und Wasserstoff die Abweichungen vom Boyle-Mariotte'schen Gesetz in diesen Grenzen sehr gering.

---

[1] Wied. Ann. XXXIV (1888), p. 943.

[2] Eine besondere Vorrichtung machte die Beobachtung unabhängig von den Schwankungen des atmosphärischen Druckes.

In der folgenden Tabelle teile ich die Resultate der Untersuchungen Braun's mit. Die in Klammern stehenden Buchstaben R und F zeigen an, ob die erwähnten Correctionen bezüglich nach Regnault oder nach Fuchs berechnet sind. Braun legt dabei der Grösse Δ den ungenauen Namen «Druckänderung durch Molekularkräfte» bei. Wir werden aber in der Folge sehen, dass die Abweichungen vom Dalton'schen Gesetz nicht nur durch die gegenseitige Anziehung ungleichartiger Moleküle bedingt sind, sondern auch von der räumlichen Ausdehnung der Moleküle beider Gase ganz wesentlich abhängen. Das möge hier nur kurz erwähnt sein.

Es ergab sich für:

	Δ
SO_2 — CO_2	5,28 mm (R)
	3,88 » (F)
SO_2 — H_2	1,56 » (R)
	0,16 » (F)
SO_2 — N_2	2,67 » (R)
	1,27 » (F)
CO_2 — Luft	0,36
CO_2 — H_2	— 0,04
H_2 — Luft	— 0,22
H_2 — N_2	— 0,43

Wir sehen aus dieser Tabelle, dass der Druck eines Gemisches zweier Gase im allgemeinen kleiner ist als die Summe der Partialdrucke; doch giebt es auch Fälle (vgl. die letzten drei Gemische), wo der Gesamtdruck grösser ausfallen kann, als derjenige, welchen das Dalton'sche Gesetz verlangt. Dies Resultat ist sehr interessant; wir haben ähnliches schon bei den Versuchen Andrews' für ein Gemisch von CO_2 und N_2 bei sehr hohen Drucken gefunden, doch werde ich dieses eigentümliche Verhalten von Gasgemischen zum Dalton'schen Gesetz erst im III. Teil meiner Arbeit eingehend besprechen, wo die Hauptursachen sämtlicher Abweichungen näher untersucht und festgestellt werden sollen. Hier wollen wir uns mit der Feststellung der Thatsache begnügen.

Im allgemeinen fällt also der Gesamtdruck zu klein aus. Nun bemerkt Braun, dass wenn diese Abweichungen schon bei ungesättigten Dämpfen vorhanden sind, dies bei gesättigten in noch höherem Grade der Fall sein muss. «Ich schliesse daraus», so lauten seine Worte, «dass die Spannung eines gesättigten Dampfes in einem Gase, auch wenn alle störenden Einflüsse vermieden sind, nicht immer gleich der im Vacuum ist. Speciell würde diejenige der schwefligen Säure bei ihrem Siedepunkt kleiner sein in CO_2 um mindestens 3,9 mm, in Stickstoff um 1,3 mm».

Zum Schlusse möchte ich noch einer Vermutung erwähnen, auf welche Braun aufmerksam macht. Man darf wohl erwarten, meint er, dass diejenigen Gase, welche sich am stärksten in einer Flüssigkeit auflösen, ebenso auch auf die Spannkraft des Dampfes derselben den grössten Einfluss ausüben. Diese Vermutung scheint mir vollständig gerechtfertigt zu sein aus Gründen, auf welche ich am Ende meiner Schrift hinweisen werde, wo ich, wenn auch ganz kurz, den Zusammenhang zwischen Absorption, Dalton'schem Gesetz und osmotischem Druck etwas näher erläutern werde.

Bei Gelegenheit der Bestimmung der Molekulargrösse des Schwefels zur Entscheidung der Frage, ob wirklich Moleküle von der Form S_6 im Schwefeldampfe vorhanden seien, ist Biltz[1] auf besondere Schwierigkeiten gestossen, welche mit der Ungenauigkeit des Dalton'schen Gesetzes in unmittelbarem Zusammenhang stehen. Er untersuchte nämlich nach dem Gasverdrängungsverfahren bei einer constanten Temperatur von 518° (im Dampfe siedenden Phosphorpentasulfids) die Dichte des Schwefeldampfes und fand dabei zwischen den auf diese Weise erhaltenen Werten eine recht schlechte Uebereinstimmung. Diese Bestimmungen wurden in einem mit reinem Stickstoff gefüllten Meyer-Grünewald'schen Apparat ausgeführt. Dieselben Versuche, jedoch nach der Dumas'schen Methode ausgeführt, ergaben dagegen ziemlich constante Werte, und zwar für 518° C. im Mittel: 7,0. Da die nach der Dumas'schen Methode gefundenen Werte grösser ausfielen als die nach der Verdrängungsmethode bestimmten, so lag die Vermutung nahe, dass die Anwesenheit eines indifferenten Gases, wie Stickstoffs, die Dichte des Schwefeldampfes herabdrücke, wie ein solcher Einfluss schon früher in vielen Fällen beobachtet worden war.[2] Je grösser die in die Birne hineingebrachte Substanzmenge war, desto kleiner musste dieser störende Einfluss sein; das fand Biltz auch in der That bestätigt, wie aus folgenden Zahlen hervorgeht:

Substanzmenge	Dichte[3]
0,1067	7,104
0,0853	6,274
0,0595	5,138
0,0543	4,945
0,0450	4,509

Versuche, die nach der Dumas'schen Methode ausgeführt wurden, wobei im Gefässe ausser Schwefel eine gewisse Menge Stickstoff sich

---

[1] Chem. Ber. XXI (1888), p. 2013; auch Zeitschr. f. phys. Chemie II (1888), p. 920.

[2] Vergl. Horstmann, Chem. Ber. III. 78; Fr. Meier u. Craft, C. R. 1881, 181; V. Meyer u. C. Langer, Pyrochemische Untersuchungen. Braunschweig 1885.

[3] S. Berichtigung dieser Zahlen, Chem. Ber. XXI (1888), p. 2188.

befand, ergaben auch für die Dichte des Schwefeldampfes kleinere und wechselnde Werte.

Wäre die Anwesenheit der Stickstoffmoleküle ohne irgend welchen Einfluss auf die Moleküle des Schwefels im gasförmigem Zustand, d. h. wäre die Dalton'sche Theorie richtig, so müsste man nach Biltz constante Werte für die Dichte des Schwefeldampfes erhalten, wie es für Körper, welche sich bei der Versuchstemperatur schon wie ein sogenanntes Normalgas[1] verhalten, und zwar unter Anwendung derselben Gasverdrängungsmethode wirklich der Fall ist. — Ich gebe gern zu, dass Biltz' Versuche als ein neuer Beweis für die Ungenauigkeit des Dalton'schen Gesetzes betrachtet werden können; dass jedoch die schlechte Uebereinstimmung in den Werten der beobachteten Dichte einzig und allein auf die Unzulässigkeit jener Theorie zurückführen liessen, halte ich für sehr unwahrscheinlich. Der grösste Wert der Dichte weicht vom mittleren Wert schon um 27 % ab, und eine so grosse Abweichung kann meiner Meinung nach bei den angegebenen Versuchsbedingungen schwerlich durch die Unvollkommenheit der Theorie erklärt werden.

Zur Entscheidung dieser Frage sollte man freilich nie solche Substanzen benützen, die in verschiedenen allotropischen Zuständen auftreten können; Untersuchungen mit solchen können nicht stichhaltig sein. Biltz bemerkt selbst, dass man aus seinen Versuchen mit demselben Recht den Schluss ziehen könne, dass ausser Molekülen von der Form S_6 noch solche von der Form S_5, S_7 überhaupt S_n existierten.[2]

Victor Meyer[3] billigt Biltz' Ansicht, dass das Vorhandensein eines indifferenten Gases zuweilen von beträchtlichem Einfluss auf die Dichtigkeitsbestimmung nach der Gasverdrängunsmethode sein kann und empfiehlt, bei Untersuchungen über die Aenderung der Dampfdichte und Dissociationserscheinungen immer die Menge der Substanz, wie auch die Form und Grösse des Gefässes anzugeben.

Im Anschluss an seine Versuche über die Molekulargrösse des Schwefels hat Biltz[4] auch den Einfluss der Gestalt des Gefässes auf die Dichtigkeitsbestimmungen nach der Verdrängungsmethode untersucht. Wenn seine frühere Erklärung für die beobachteten anomalen Dichten des Schwefels wirklich richtig war, so musste beim Benutzen weiterer z. B. kugelförmiger

---

[1] Der Ausdruck «Normalgas» ist jedenfalls sehr ungeschickt gewählt, da solche normale Gase in Wirklichkeit gar nicht existieren.

[2] Auch Ramsay (Zeitschr. f. phys. Chemie III (1889), p. 63) gibt zu, dass Biltz' Versuche die Vermutung nahe legen, dass Schwefelmoleküle von complicierterer Form existieren können.

[3] Chem. Ber. XXI (1888), p. 2018.

[4] Chem. Ber. XXI (1888), p. 2772.

Gefässe, wo die Mischung des Schwefeldampfes und des Stickstoffs sich viel leichter vollziehen kann, die beobachtete Dichte des Schwefeldampfes kleiner ausfallen als bei Anwendung enger und hoher Gefässe. Das fand Biltz in gewissem Masse bestätigt; freilich war der Unterschied sehr gering. So ergab sich z. B. für die Dichte des Schwefeldampfes bei der Temperatur des siedenden Phosphorpentasulfids (518° C.) für ein enges Gefäss (Durchmesser 3,3 cm, Länge 30 cm) die Zahl 5,0; für ein weiteres dagegen (eine Glaskugel von 7,5 cm Durchmesser, deren Stiel etwa 26 cm lang war) der Wert 4,5. Der Unterschied zwischen beiden Zahlen ist klein, insbesondere wenn man bedenkt, dass die Werte der Dichte bei Benutzung desselben weiteren Gefässes bis zu 6 % von einander abweichen.

Die Dichte des Methylenbromids bei drei Grad über seinem Siedpunkt ergab sich in einem engen Gefäss zu 6,4, in einem weiten dagegen zu 6,1. Würde wirklich die Anwesenheit eines anderen Gases bei der Dichtebestimmung unvollkommen vergaster Dämpfe eine so erhebliche Rolle spielen, wie Biltz in seiner ersten Abhandlung behauptet hat, so dürfte man wohl einen grösseren Unterschied zwischen den beobachteten Dichten in weiten und engen Gefässen erwarten. In Wirklichkeit sind aber diese Unterschiede sehr unbedeutend, was uns eben zu Zweifeln an der vollständigen Richtigkeit der Biltz'schen Erklärung berechtigt.

Ueber die kritische Temperatur von Gemischen.

In unmittelbarem Zusammenhang mit den Abweichungen, welche Gase und Dämpfe in ihrem Verhalten zum Dalton'schen Gesetz zeigen, steht die Lehre von der kritischen Temperatur von Gemischen zweier Gase, respective die Aenderung der kritischen Temperatur einer Flüssigkeit bei Anwesenheit eines indifferenten Gases. Da ich im Anschluss an meine experimentellen Untersuchungen über die Dampfspannung von Flüssigkeiten in mit Luft erfüllten Räumen einige später mitzuteilende Versuche über die kritische Temperatur von Gemischen angestellt habe, werde ich hier die hauptsächlichsten auf diesem Gebiete gewonnenen Resultate einer kurzen Besprechung unterwerfen.

Dass das Vorhandensein eines indifferenten Gases eine Aenderung in der kritischen Temperatur eines Körpers hervorrufen muss, leuchtet aus dem früher Gesagten vollständig ein. Diese Erscheinung ist der des Verflüssigungsverzugs, welche wir bereits hinlänglich besprochen haben, völlig analog. Wir sahen damals, dass die Moleküle eines Gases der Vereinigung derjenigen eines Dampfes zu einer Flüssigkeit ein gewisses Hindernis entgegenstellen; ähnliche Verhältnisse herrschen auch in der Nähe des kritischen Punktes. Physikalisch kann man sich die Notwendigkeit einer solchen Erscheinung ohne besondere Schwierigkeit vorstellen; denn da die Gasmoleküle einen Ver-

flüssigungsverzug im gewöhnlichen Sinne hervorzurufen im Stande sind, so werden sie auch auf die kritische Temperatur eines Gases d. h. diejenige Temperatur, wo überhaupt erst die Möglichkeit der Existenz einer Flüssigkeit anfängt, von Einfluss sein ; und zwar werden sie offenbar die kritische Temperatur erniedrigen. In der That sahen wir bei den ersten Untersuchungen Andrews',[1] dass ein Gemisch von 3 Vol. Kohlensäure mit 4 Vol. Stickstoff unter keinem Druck flüssig gemacht werden konnte, wenn die Temperatur nicht auf — 20° C. gebracht wurde; und doch ist die gewöhnliche kritische Temperatur der Kohlensäure gleich + 31° C. Somit haben wir eine ganz erhebliche Erniedrigung. An derselben Stelle bemerkt Andrews, dass ein Zusatz von $^1/_{10}$ Volumteil Luft oder Stickstoff die kritische Temperatur der reinen Kohlensäure um mehrere Grade herabsetzen kann.

Diese Erscheinung der Erniedrigung der kritischen Temperatur ist den Abweichungen vom Dalton'schen Gesetze völlig correlat. Man kann sogar auf theoretischem Wege durch thermodynamische Betrachtungen zeigen, dass wenn ein Gas eine Verminderung der Spannkraft eines Dampfes hervorruft, es auch die kritische Temperatur der betreffenden Flüssigkeit erniedrigen muss. Den Beweis dieses Satzes werde ich erst im III. Teil dieser Abhandlung führen, welcher theoretischen Untersuchungen gewidmet ist.

Auch bei der Besprechung der letzten Arbeit Andrews' haben wir gesehen, dass Gemische von Kohlensäure und Stickstoff bei verhältnismässig niedrigen Temperaturen ganz erheblichen Drucken ausgesetzt werden konnten, ohne flüssig zu werden. Für eine Mischung von 3,43 Vol. CO_2 mit 1 Vol-N_2 war die kritische Temperatur = 14°; ein Zusatz von 22,5 % Stickstoff erniedrigt also die kritische Temperatur der reinen Kohlensäure um 16,9°.

Die älteren Beobachtungen Cailletet's[2] haben ebenfalls gezeigt, dass ein Gemisch von einem Vol. Kohlensäure mit einem gleichen Vol. Luft bei 0° unter dem colossalen Drucke von 400 Atmosphären immer noch nicht flüssig wurde. Ein anderes Gemisch, welches 5 Vol. Kohlensäure und 1 Vol. Luft enthielt, konnte nach Cailletet erst bei Temperaturen unter 21° C. flüssig gemacht werden. Auf die anderen merkwürdigen Erscheinungen, welche bei fortgesetzter Zunahme des Druckes zum Vorschein kamen, und auch bei den letzten Beobachtungen Andrews' sich wieder zeigten, kann ich hier nicht näher eingehen, und muss deshalb auf die citierten Originalabhandlungen verweisen.

Untersuchen wir einmal folgende Frage: Wie gross ist die kritische

---

[1] Proc. Roy. Soc. XXIII (1875), p. 581; Phil. Mag. (1876), p. 78.

[2] Journ. de Phys. IX (1880). p. 192; C. R. 90 (1880), p. 210; Beibl. IV (1880), p. 322.

Temperatur T_m eines Gemisches von α Gewichtsteilen einer Flüssigkeit mit der kritischen Temperatur T_1 mit β Gewichtsteilen einer zweiten Flüssigkeit, deren kritische Temperatur $= T_2$ ist? Im Allgemeinen liegt T_m zwischen T_1 und T_2, so dass unter der Annahme dass T_2 grösser ist als T_1 die Beziehung gilt

$$T_1 < T_m < T_2$$

Für $\alpha = o$ würde offenbar

$$T_m = T_2$$

Für $\beta = o$

$$T_m = T_1$$

Man betrachtet ein solches Gemisch oft als ein Individuum und spricht von einer bestimmten kritischen Temperatur des Gemenges; diese Ansicht vertritt z. B. Van der Waals. Doch kann man die Sache etwas anders darstellen. Bei der Temperatur T_m befindet sich der erste Körper in einer Temperatur, welche höher als seine eigene kritische ist, deshalb muss er sich notwendigerweise in gasförmigem Zustand befinden. Wäre der erste Körper nicht vorhanden, so wäre die kritische Temperatur des zweiten $= T_2$; da aber bei Anwesenheit desselben (und zwar müssen wir ihn nach dem Gesagten als ein Gas betrachten) die kritische Temperatur $= T_m$ wird, so können wir diesen Vorgang so auffassen, als ob das Gas die kritische Temperatur der Flüssigkeit um $T_2 - T_m$ Grad erniedrigt habe. Somit haben wir auch hier wieder den früheren Fall einer Erniedrigung der kritischen Temperatur einer Flüssigkeit durch ein indifferentes Gas.

Nach dieser Auffassung ist also die Frage nach der kritischen Temperatur von Flüssigkeitsgemischen von der früher betrachteten im wesentlichen gar nicht verschieden; wenn T_1 bedeutend kleiner als T_2 ist, wie z. B. für Stickstoff und Aether, so wird die Richtigkeit der eben angedeuteten Auffassung ohne weiteres einleuchten.

Versuche über die kritische Temperatur von Flüssigkeitsgemischen sind von Pawlewski [1] ausgeführt worden, und führten denselben zu folgendem einfachen Gesetz, dass die kritische Temperatur T_m des Gemisches sich nach der Formel berechnen lässt

$$T_m = \frac{\alpha T_1 + \beta T_2}{\alpha + \beta}$$

in welcher die Buchstaben dieselbe Bedeutung haben wie vorher. Inhalt und Bedeutung dieser Formel sind ohne weiteres begreiflich. Pawlewski ist von der Richtigkeit derselben so überzeugt, dass er meint, man könne dies

[1] Chem. Ber. XV (1882), p. 460.

Gesetz benützen, um aus der beobachteten kritischen Temperatur die procentische Zusammensetzung des Gemisches zu ermitteln.

Auch die vorhergegangenen Untersuchungen von O. Strauss[1] über Gemische von Alkohol und Aether zeigten, dass jenes empirische Gesetz, wenigstens für die erwähnten Flüssigkeiten, als richtig betrachtet werden darf. Folgende Zahlen ergeben, wie gut dasselbe mit den Beobachtungen übereinstimmt.

Procentgehalt		Kritische Temperatur	
Alkohol	Aether	Beobachtet	Berechnet
0	100	195°,5 C.	—
15,2	84,8	202,8	202°,3 C.
27,8	72,2	208,8	208,0
52,8	47,2	218,8	219,3
72,7	27,3	227,5	228,3
83,9	16,1	233,9	233,3
96,5	3,5	239,9	239,0
100	0	240,6	—

Einige Zeit später untersuchte O. Strauss[2] Mischungen von Alkohol und Wasser, um unter Zugrundelegung des obigen Gesetzes die kritische Temperatur des reinen Wassers zu bestimmen. Es ergab sich auf diese Weise dafür der Wert 370° C, welcher mit der direct von Nadeschdin[3] nach seiner hübschen Wägungsmethode ermittelten kritischen Temperatur des Wassers (358°) als ziemlich gut übereinstimmend zu betrachten ist.

Ein Gemisch von gleichen Gewichtsteilen Aethyl-Aether und Benzol ist von Ramsay[4] untersucht worden. Die kritischen Temperaturen der Bestandteile sind 195°,5, resp. 291°,7 C., diejenige des Gemisches 240°,7 C. Das Gesetz von Pawlewski würde 243°,6 fordern; also herrscht auch hier ziemliche Uebereinstimmung zwischen der beobachteten und der berechneten Zahl.

Dieses Gesetz ist offenbar der Ausdruck für die einfachste Annahme, die man über die kritische Temperatur von Gemischen machen konnte; es wird sich jedoch gleich, und auch später im Verlauf meiner eigenen Beobachtungen zeigen, dass es trotz dieser scheinbar guten Uebereinstimmung mit den erwähnten Erfahrungsthatsachen keineswegs allgemeine Gültigkeit beanspruchen kann. Immerhin bleibt die Thatsache bestehen, dass die kri-

---

[1] J. d. russ. phys.-chem. Ges. XII (1880), p. 207; Beibl. VI (1882), p. 282.

[2] J. d. russ. phys.-chem. Ges. XIV (1882). p. 510; Beibl. VII (1883), p. 676.

[3] Beibl. IX (1885), p. 721.

[4] Proc. Roy. Soc. XXXI (1880), p. 194.

tische Temperatur einer Flüssigkeit durch die Anwesenheit eines anderen Gases oder einer vollständig vergasten Flüssigkeit in ganz erheblicher Weise erniedrigt werden kann. Im III. Teil dieser Abhandlung werden wir bei der theoretischen Behandlung dieses Gegenstandes einen Einblick gewinnen in die Ursachen, welche eine Aenderung der kritischen Temperatur einer Flüssigkeit hervorrufen, und zugleich werden wir das Princip erkennen, nach welchem man eine theoretische Formel für die kritische Temperatur aufstellen kann.

Die kritischen Temperaturen von Gasmischungen sind auch von Ansdell[1] untersucht worden, und zwar an verschiedenen Gemischen von Chlorwasserstoff und Kohlensäure, deren kritische Temperatur 51°,3 resp. 31° C. sind. Hier ist der Chlorwasserstoff als schwer flüchtige Flüssigkeit zu betrachten, und die Kohlensäure als dasjenige Gas, welche eine Aenderung in der kritischen Temperatur des ersten Körpers hervorrufen muss. In der folgenden Zusammenstellung gibt die erste Columne die Menge Kohlensäure in Procenten, die zweite die beobachteten kritischen Temperaturen an.

% CO_2	Kritische Temperatur
0	51°,3 C
17,18	47,2
19,37	45,5
25,48	45,1
42,44	39,5
45,67	38,0
74,18	33,5
82,14	32,4
100	31

Ansdell hat die Ergebnisse seiner Versuche durch eine Curve dargestellt und dabei gefunden, dass die beobachteten Werte der kritischen Temperatur stets kleiner ausfielen, als die nach der Formel von Pawlewski berechneten. Für eine Mischung gleicher Volumina Chlorwasserstoff und Kohlensäure erreichte dieser Unterschied mit 3°,6 C. ein Maximum, was 18 % des ganzen Unterschiedes zwischen der kritischen Temperatur des reinen Chlorwasserstoffs und der Kohlensäure ausmachen würde, deswegen betrachtet Ansdell die Formel von Pawlewski als ungeeignet zur Darstellung der kritischen Temperatur von Mischungen verflüssigter Gase.

Bei Gelegenheit seiner Untersuchungen über «die Grenze des flüssigen Zustandes» hat Hannay[2] folgende Versuche angestellt: Nach Bestimmung

[1] Proc. Roy. Soc. XXXIV (1882), p. 113.

[2] Proc. Roy. Soc. XXXI (1881), p. 520.

der kritischen Temperatur einiger reiner Flüssigkeiten comprimierte er im Versuchsrohr über der Flüssigkeit eine gewisse Menge irgend eines Gases, welches sich jedoch in der betreffenden Flüssigkeit nicht auflösen durfte, und untersuchte alsdann, ob irgend welche Aenderung in der kritischen Temperatur der Flüssigkeit eingetreten war. Es stellte sich hierbei heraus, dass z. B. für Alkohol und Wasserstoff, deren Dichtigkeiten unter gewöhnlichen Umständen sehr verschieden von einander sind, der Wasserstoff keinen Einfluss auf die kritische Temperatur des Alkohols ausübt; für eine Mischung von Kohlensäure und Luft, deren Dichten viel näher bei einander liegen, verhält sich die Sache anders; hier wird die kritische Temperatur der Kohlensäure etwas erniedrigt. Auch im ersten Fall konnte man jedoch durch Erhöhung des Druckes des über der Flüssigkeit befindlichen Gases eine Erniedrigung der kritischen Temperatur hervorrufen, was mit den früher mitgeteilten Thatsachen in Uebereinstimmung steht (vgl. auch Kundt, Wied. Ann. XII (1881) p. 538).

Ich möchte hier noch erwähnen, dass Hannay[1] auch untersucht hat, ob ein fester Körper, der in einer Flüssigkeit gelöst ist, beim Durchgang derselben durch den kritischen Zustand ausgeschieden würde, und ob er irgend welchen Einfluss auf die kritische Temperatur der Flüssigkeit auszuüben im Stande sei. Es hat sich herausgestellt, dass der feste Körper beim Durchgang durch den kritischen Zustand nicht ausgeschieden wird, und folglich nach Hannay feste Körper auch in Gasen gelöst werden können; dass zweitens die kritische Temperatur der Flüssigkeit etwas erhöht wird. Dieses letztere Resultat war auch nach dem vorher gesagten a priori zu erwarten.

Auch Van der Waals[2] hat sich nochmals mit der Frage nach der kritischen Temperatur von Gasgemengen beschäftigt. Für ein Gemisch von 9 Vol. Kohlensäure mit 1 Vol. Luft bestimmte er die kritische Temperatur zu 25° C., d. h. die kritische Temperatur der Kohlensäure (= 30°,9) war um 6° erniedrigt. Setzt man mit Wroblewski[3] die kritische Temperatur der Luft gleich — 140°, so müsste, wenn das Gesetz von Pawlewski richtig wäre, die kritische Temperatur des Gemisches gleich 19°,3 sein. Auch diese Zahl stimmt nicht übel mit der beobachteten überein, wenn man das grosse Temperaturintervall zwischen den kritischen Temperaturen der Kohlensäure und der Luft bedenkt.

Die kritische Temperatur eines Gemenges von 7 Vol. Kohlensäure mit 3 Vol. Chlorwasserstoff wurde von Van der Waals zu 31°,6 ermittelt, also

---

[1] Hannay u. Hogarth, Proc. Roy. Soc. XXX (1880), p. 178; Hannay, Proc. Roy. Soc. XXX (1880), p. 484.

[2] Continuität d. gasförmigen u. flüssigen Zustandes, Leipzig 1881, p. 142.

[3] Wied. Ann. XXVI (1885), p. 134.

fast gleich der kritischen Temperatur der reinen Kohlensäure. Diejenige des Chlorwasserstoffs, welche nach Ansdell[1] gleich 51°,3 C. sein soll, ist hiermit durch die Kohlensäure um mehr als 19° erniedrigt, nach Pawlewski müsste die Differenz nur 15°,1 betragen. Hier stimmen also in Anbetracht des kleinen Temperaturintervalls die Zahlen entschieden schlecht überein.

Van der Waals meint sogar, es könne Fälle geben, wo die kritische Temperatur eines Gemenges ausserhalb derjenigen der Bestandteile liege. Diese Behauptung scheint mit den Resultaten der experimentellen Untersuchungen von Cailletet und Hautefeuille[2] übereinzustimmen. Bis jetzt ist jedoch diese Frage noch sehr wenig untersucht worden.

Noch andere Zahlenbeispiele werden uns eine Prüfung dieses Gesetzes ermöglichen. Wir haben gesehen, das Andrews für ein Gemisch von 3,43 Vol. Kohlensäure mit 1 Vol. Stickstoff die kritische Temperatur zu 14° ermittelt hat. Die kritische Temperatur des Stickstoffs ist nach Sarrau[3] gleich — 123°8 C.; mit dieser Zahl berechnet sich nach Pawlewski die kritische Temperatur des erwähnten Gemenges zu 6°,6.

Für Luft selber endlich, die ja auch nur ein Gemisch von Sauerstoff und Stickstoff ist, berechnet sich nach Pawlewski die kritische Temperatur zu — 119°,6, wenn man mit Sarrau[4] die kritische Temperatur des Stickstoffs gleich — 123,8, die des Sauerstoffs gleich — 105°,4 annimmt. Die directe Beobachtung von Wroblewski ergab hingegen — 140°. Somit hätten wir hier ein Beispiel dafür, dass die kritische Temperatur eines Gemisches ausserhalb derjenigen seiner Bestandteile liegt, doch können wir uns auf obige Werte der kritischen Temperatur für Sauerstoff und Stickstoff nicht besonders verlassen, da sie von Sarrau nicht direct beobachtet, sondern aus den Zustandsgleichungen der beiden Gase abgeleitet worden sind.

Fassen wir die Resultate aller dieser Untersuchungen zusammen, so erkennen wir: 1) das die kritische Temperatur einer Flüssigkeit im allgemeinen durch die Anwesenheit eines indifferenten Gases geändert wird, und zwar kann diese Aenderung, welche durchgängig in einer Erniedrigung der kritischen Temperatur zu bestehen scheint, unter Umständen (bei hohen Compressionen) ganz beträchtlich sein. 2) Diese Erniedrigung lässt sich für gewöhnliche Gasgemische durch die Formel von Pawlewski nicht mit ausreichender Genauigkeit darstellen; für Mischungen eigentlicher Flüssigkeiten scheint jedoch diese Formel nach den bisherigen Untersuchungen anwendbar

---

[1] Proc. Roy. Soc. XXXIV (1882), p. 118.
[2] C. R. 92 (1881), p. 901.
[3] C. R. 94 (1882). p. 720.
[4] Ibid. p. 642 u. 720.

zu sein.[1] Was diese letzte Frage betrifft, so bedarf sie noch einer weiteren Aufklärung und eingehender Untersuchungen. Solche Versuche sind von mir angestellt worden, und zwar an verschiedenen Gemischen von Aceton mit Aethyl-Aether, sowie auch von Schwefelkohlenstoff und Aethyl-Aether. Die Resultate derselben werde ich im II. Teil dieser Abhandlung mitteilen. Im Anschluss an diese Versuche beschäftigte mich auch die von Hannay angeregte Frage, ob ein unter kleinem Druck stehendes Gas auf die kritische Temperatur einer Flüssigkeit von Einfluss sein könne.

Was die Frage anbelangt, von der wir ausgingen, nämlich die Anwendbarkeit des Dalton'schen Gesetzes, so können wir aus der Zusammenstellung der bisher bekannten und hier mitgeteilten Thatsachen folgende Schlüsse ziehen:

Für Gemische zweier indifferenten Gase ist das Dalton'sche Gesetz der Partialdrucke keineswegs ein allgemein gültiges Naturgesetz. Die Abweichungen von demselben sind unter gewöhnlichen Verhältnissen klein, doch können dieselben bei starken Compressionen, ganz erhebliche Werte erlangen. Die Summe der Partialdrucke ist im Allgemeinen grösser, als der wirkliche Gesamtdruck des Gasgemisches; doch kann auch das Umgekehrte eintreten. — Die Spannkraft des gesättigten Dampfes einer Flüssigkeit in einem mit Gas erfüllten Raume scheint kleiner zu sein, als im Vacuum. Doch sind die Versuche bis jetzt nur in einem verhältnismässig sehr engen Temperaturintervall ausgeführt worden. Versuche über die Spannkraft von Flüssigkeiten in Gasen bei höheren Temperaturen fehlen überhaupt ganz, obwohl sie zur Entscheidung der Frage sehr viel beitragen können; desbalb eben habe ich solche Versuche angestellt.

Bei Gelegenheit der Untersuchungen Regnault's über diesen Gegenstand trat folgende schwer zu beantwortende Frage auf: Können die beobachteten Abweichungen vom Dalton'schen Gesetz durch die Adhäsion des Dampfes an den Gefässwänden erklärt werden, oder nicht? — Wir haben gesehen, dass die Meinungen über diese Frage geteilt waren; während man auf der einen Seite der Adhäsion eine ganz unbedeutende Rolle zuschreiben wollte, waren andere, (unter ihnen Regnault) geneigt, alle Abweichungen auf den störenden Einfluss der Wände zurückzuführen. Auch diese Frage habe ich wieder aufgenommen, und zu ihrer Lösung entsprechende Versuche angestellt, indem ich dieselben Experimente in Gefässen von ganz verschiedener Form ausführte.

Nachdem ich so eine Uebersicht über die Literatur des Gegenstandes gegeben, und zugleich die Beziehungen der früheren Arbeiten zu meinen eigenen experimentellen Untersuchungen festgestellt habe, gehe ich zu deren Beschreibung über.

---

[1] Wir werden später sehen, dass dies auch hier nicht zutrifft.

II. TEIL.

Experimentelle Untersuchungen.

Die von mir ausgeführten experimentellen Untersuchungen zerfallen in zwei Gruppen: 1) Untersuchungen über die Spannkraft des gesättigten Dampfes von Wasser, Aethyl-Aether und Chloräthyl in mit Luft erfüllten Räumen; 2) Untersuchungen über die kritische Temperatur von Gemischen von Aceton und Schwefelkohlenstoff mit Aethyl-Aether.

Was nun die ersten Versuche betrifft, so muss bemerkt werden, dass obgleich die Luft selber kein einfaches Gas ist, sondern ein Gemisch zweier einfacher Gase, sie sich doch bei nicht zu niedrigen Temperaturen und zu hohen Drucken, die auch bei meinen Beobachtungen nie vorkamen, ganz wie ein einfaches Gas verhält, welches seine eigene Zustandsgleichung mit charakteristischen Constanten besitzt. Dieses Verhalten der Luft, welches uns gestattet, sie wie ein einfaches Gas zu behandeln, berechtigt uns dazu, die Dampfräume statt mit irgend einem Gas einfach mit Luft zu füllen. Die Versuche werden dadurch ganz erheblich vereinfacht; und diese Vereinfachung kommt uns sehr erwünscht, da die Anfertigung der Versuchsrohre für Untersuchungen über die Spannkraft von Flüssigkeiten bei höheren Temperaturen mit ganz erheblichen Schwierigkeiten verknüpft ist.

Wenn in dem Verhalten der gesättigten Dämpfe zum Dalton'schen Gesetz wirkliche Abweichungen auftreten, so ist zu erwarten, dass dieselben um so schärfer hervortreten werden, je flüchtiger die betreffende Substanz ist. Da die drei untersuchten Flüssigkeiten: Wasser, Aethyl-Aether und Chloräthyl ihre Siedepunkte bei 100°, resp. 35° und 12° C haben, so müssen die Abweichungen bei Chloräthyl, wenn deren wirklich vorhanden sind, diejenigen bei Aethyl-Aether und Wasser überwiegen. Das Chloräthyl würde sich also für solche Untersuchungen als sehr geeignet erweisen; doch erlangen auch die Versuche mit Wasser, wegen der Leichtigkeit, mit welcher es rein darzustellen ist, und wegen ihrer praktischen Bedeutung ein ganz besonderes Interesse.

Da Regnault bei seinen Untersuchungen über diesen Gegenstand sich auf verhältnismässig niedrige Temperaturen beschränkt hat, habe ich meine eigenen fast ausschliesslich für höhere Temperaturen ausgeführt. In diesem Falle wird die Spannkraft des Dampfes bedeutend grösser sein, wodurch die Beobachtungen selber an Interesse gewinnen; denn je stärker im allgemeinen ein Dampf oder Gas comprimiert wird, desto besser müssen die erwarteten Abweichungen vom Dalton'schen Gesetz erkennbar sein. Die höchste bei meinen Untersuchungen erreichte Temperatur war 100°. Dieser Temperatur entspricht für den Chloräthyl ein Druck von ungefähr $11^1/_2$ Atm.

Ganz besondere Aufmerksamkeit ist meinerseits bei diesen Versuchen über Dampfspannungen darauf verwendet worden, während der Beobachtun-

gen die Temperatur so weit wie möglich constant zu erhalten, denn bei Untersuchungen zur Entscheidung einer solchen Streitfrage kommt auf genaue Kenntnis der Temperatur sehr viel an. Auch liess sich diese Constanz der Temperatur in sehr befriedigender Weise erreichen. Während also die Temperatur constant blieb, wurde die Spannkraft des gesättigten Dampfes so gemessen, dass vom totalen beobachteten Druck der Druck der Luft abgezogen wurde. Diese Messungen wurden längere Zeit hindurch in bestimmten Zeitintervallen wiederholt, um zu erkennen, in wie weit man constante und von der Zeit unabhängige Werte erhielt. Bekanntlich hatten sich Regnault's Beobachtungsresultate mit der Zeit erheblich geändert; und indem ich mir die Aufgabe stellte, alle diese Vorgänge weiter zu verfolgen, und insbesondere in die Einwirkung der Gefässwände einen Einblick zu gewinnen, musste ich die derselben Temperatur entsprechenden Beobachtungen über ein gewisses Zeitintervall ausdehnen.

Ausserdem wurden für Wasser die Versuche nach zwei verschiedenen Methoden ausgeführt. Die zweite derselben ist eine Differentialmethode, welche die Differenz der Spannkraft des Wasserdampfes in Luft und im Vacuum zu messen gestattet. Bei dieser zweiten Methode habe ich zwei durchaus verschiedene Versuchsrohre benützt, um zu untersuchen, in wie weit die Spannkraft des Dampfes von der Form des Gefässes abhängig ist. (Vergleiche die Arbeiten von Biltz, I. Teil p. 31). Solche Beobachtungen geben einen unmittelbaren Aufschluss über die Grösse der möglichen Einwirkung der Gefässwände, und haben in Hinsicht auf Regnault's Untersuchungen und seine Erklärung für die beobachteten Abweichungen eine besondere Bedeutung.

Ursprünglich sollten für diese Versuche über Dampfspannungen in mit Luft erfüllten Räumen nur metallische Gefässe benutzt werden, denn bei solchen war eine viel geringere störende Wirkung der Gefässwände zu erwarten, da z. B. nach den Untersuchungen von Warburg und Ihmori[1] Platin auf Wasser keine absorbierende Wirkung ausübt. Zu diesem Zweck habe ich zwei kleine metallische Apparate construieren lassen, doch konnte ich sie leider zu meinen Untersuchungen nicht verwenden; es ergab sich, dass sie nie ganz dicht schlossen. Und doch ist ein guter Verschluss bei solchen Experimenten eine unerlässliche Bedingung, denn könnte beim Erwärmen etwas Luft aus dem Apparat entweichen, so würde das die Resultate ganz erheblich beeinträchtigen. Deshalb sah ich mich genötigt, mit Glasgefässen zu arbeiten, die nicht nur viel leichter herstellbar sind, sondern auch durch Zuschmelzen einen hermetischen Schluss gestatten. Glasgefässe bieten ausserdem noch den Vorteil, dass man sehen kann, was im Dampfraum vor sich geht, und eine solche Controlle ist oft sehr wünschenswert.

---

[1] Wied. Ann. XXVII (1886), p. 481.

Was die Herstellung von constanten hohen Temperaturen betrifft, so habe ich mich nach vielen Versuchen für folgende zwei Vorrichtungen entschlossen, welche sich als sehr zweckmässig erwiesen haben: Bei der ersteren wurde das Gefäss, welches mit der zu untersuchenden Flüssigkeit und mit einem druckmessenden Apparat in Verbindung gesetzt war, in einen aus Kupferblech gefertigten, in seinem oberen Teil doppelwandigen Kessel hineingebracht. Derselbe war denjenigen, welche gewöhnlich zur Verification des Siedepunktes der Thermometer angewandt werden, vollständig analog, nur war er noch mit einem Rückflusskühler versehen. Dieser Rückflusskühler gestattete nicht nur mit verhältnismässig kleinen Mengen Flüssigkeit zu arbeiten, sondern es konnte sich auch die Zusammensetzung der siedenden Flüssigkeit nicht wesentlich ändern, was also eine constante Temperatur im Dampfraume zur unmittelbaren Folge haben musste. In diesem Kessel wurden drei verschiedene Flüssigkeiten, nämlich Methyl-Alkohol, Aethyl-Alkohol und Wasser, zum Sieden gebracht, und so constante Temperaturen von ungefähr 64°, 78° und 100° hergestellt. Ein ganz ähnliches Verfahren zur Herstellung höherer Temperaturen wird auch in der Reichsanstalt zur Untersuchung von Thermometern, resp. Bestimmung ihrer Correctionen angewandt; überhaupt scheint dieser mit Rückflusskühler versehene doppelwandige Kessel ein sehr praktisches und gutes Mittel zur Herstellung constanter hoher Temperaturen zu sein.

Bei der zweiten Untersuchungsreihe über Dampfspannungen nach der bereits erwähnten und noch genauer zu beschreibenden Differentialmethode wurde zur Herstellung constanter Temperaturen das bekannte Verfahren angewandt, welches bei der Bestimmung der Dampfdichten nach der Methode von Gay-Lussac-Hoffmann benutzt wird. Ein langes cylindrisches Glasrohr, welches den Apparat mit der zu untersuchenden Flüssigkeit enthält, wurde unmittelbar über dem früher beschriebenen Dampfkessel aufgestellt. Der Dampf steigt im Kessel auf, durchströmt, den Versuchsapparat umspülend, den ganzen Glascylinder und kehrt von oben durch ein anderes Rohr in den Kessel zurück. Ein Rückflusskühler hindert auch hier ein Entweichen der siedenden Flüssigkeit, und bewirkt zugleich, dass im Inneren des Kessels derselbe atmosphärische Druck herrscht wie ausserhalb desselben. Bei der eigentlichen Darstellung der Experimente werde ich auf die Einzelheiten dieser Vorrichtung noch näher zurückkommen.

Zu den Untersuchungen über den kritischen Zustand habe ich eine besondere Art von Luftbad benutzt, welches aus vier in einander passenden Kasten aus Eisenblech bestand. In den innersten Kasten wurde ausser einem Thermometer ein Glasröhrchen gebracht, welches ungefähr zu einem Drittel mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt war. Zwei schraubenförmige Rührer, die sich während der Beobachtungen in lebhafter Bewegung befan-

den, dienten dazu, die verschieden erwärmten Luftschichten im innersten Kasten ordentlich zu mischen. Nachdem die zu untersuchende Flüssigkeit über ihren kritischen Punkt erwärmt war, wurde unter sehr langsamem Abkühlen die Nebelbildung im Rohr, respective das Wiedererscheinen des Meniscus und die entsprechende Angabe des Thermometers beobachtet. Mit Hülfe dieses Luftbades konnte man trotz sehr hoher Temperaturen (für reinen Schwefelkohlenstoff 279° C.) die Aenderung der Temperatur durch Zu- und Aufdrehen der Gashähne ganz gut regulieren.

Bei meinen Untersuchungen über Dampfspannungen habe ich hauptsächlich zwei Normalthermometer benutzt, auf deren Angaben ich mich besonders verlassen konnte. Eines derselben war ein «Etalon normal» N 4114 (1870, 2) von Baudin in Paris, ein vortreffliches in Fünftelgrade geteiltes Thermometer, dessen Correction von 0° bis 100° fast die ganze Scala hindurch fast constant blieb. Das andere Normalthermometer war von Greiner in Stützerbach (Thüringen) aus Normalglas angefertigt und in Zehntelgrade geteilt. Beide wurden sorgfältigst calibriert, die festen Punkte der Scala ermittelt und alsdann während der Dauer der Untersuchungen die Nullpunkte mehrmals wieder bestimmt. Unter Berücksichtigung aller Correctionen, auf welche ich meine besondere Aufmerksamkeit gerichtet habe, glaube ich im stande gewesen zu sein, sehr genaue Temperaturmessungen zu machen, um somehr als die Ablesungen der Thermometer gewöhnlich mittels eines Fernrohres geschahen. Die anderen, für nicht zu hohe Temperaturen benutzten Thermometer, waren gewöhnliche, in ganze Grade geteilte Instrumente, für welche jedoch durch sorgfältige Calibrierung, Festsetzung des Siedepunktes und mehrfache Bestimmung des Nullpunktes alle Correctionen ermittelt worden waren.

Für die Bestimmung sehr hoher Temperaturen, wie sie bei den Versuchen über den kritischen Zustand von Flüssigkeitsgemischen vorkamen, habe ich zwei von Geissler in Bonn verfertigte Thermometer benutzt (NN 394 und 395, Marke der Reichsanstalt). Beide wurden vor Beginn und nach Abschluss der Beobachtungen der Reichsanstalt zugeschickt, um genau untersucht zu werden, und die von jener Anstalt mitgeteilten Correctionstabellen immer zur Reduction meiner Thermometerablesungen[1] in Celsiusgraden benutzt.

Die Bestimmung aller Niveau-Differenzen geschah mittels eines Kathetometers von Perreaux. Zur Beobachtung des atmosphärischen Druckes habe ich ein gutes Heberbarometer benutzt, nachdem ich mich überzeugt hatte, dass die Luftmenge im oberen Teil des Barometerrohrs ganz verschwindend klein war, und jedenfalls einen Fehler über 0,1 mm nicht veranlassen konnte. Die Bestimmung des Barometerstandes geschah entweder mittels des Katheto-

[1] Herausragende Fäden mitberücksichtigt.

meters oder mit Hülfe der auf dem Barometerrohr selber eingeritzten Glasscala, nachdem deren notwendige Correction vorher durch Vergleich mit dem Kathetometer bestimmt war.

Die von mir benutzten Flüssigkeiten, nämlich Chloräthyl, Aethyl-Aether, Aceton und Schwefelkohlenstoff wurden von Kahlbaum in Berlin bezogen.

Versuche mit Wasserdampf.

Erste Methode.

Diese Methode hat viel Aehnlichkeit mit derjenigen, welche Regnault bei seinen Untersuchungen über das Dalton'sche Gesetz angewandt hat. Ein kleines Kölbchen wurde mit 1,31 gr reinem Wasser gefüllt und zugeschmolzen, sodann in ein kleines Glasrohr A (Fig. 2) von 15,6 mm Durchmesser und 10,4 ccm Inhalt gebracht, welches hierauf an der einen Seite auf dem Geblästisch in eine Spitze ausgezogen wurde. Auf dem anderen Ende wurde ein engeres Rohr B (Durchmesser 4,4 mm) angesetzt, das in unmittelbarer Verbindung mit einem Manometer stand. Die Anordnung ergibt sich am besten aus Figur 2. An den horizontalen Teil des Rohres B schloss sich ein verticales Rohr C an, welches seinerseits mit einem anderen, weiteren verticalen Rohr G und dem manometrischen Apparat verbunden war. Das Rohr C trug ein Seitenröhrchen D, welches zur Füllung des Apparates mit Quecksilber diente und nachher auch in eine feine Spitze ausgezogen wurde. Durch Abbrechen dieser Spitze konnte in beiden Schenkeln des Manometers gleicher Druck hergestellt werden. Für die Beobachtungen über die Spannkraft des Wasserdampfes wurde diese Spitze mit einem einfachen Bunsen'schen Brenner zugeschmolzen.

Das ganze Rohr B, sowie auch ein Teil der Röhre C und A und das Manometer M wurden mit ganz reinem Quecksilber gefüllt. Das verticale Rohr G enthielt statt Quecksilber Glycerin und stand mittels des langen Bleirohrs F in Verbindung mit dem Apparat P. Dieser letztere bestand in einem metallischen Gefäss, in welchem ein Kolben K' sich mittels der Schraube S hin- und herbewegen liess. Diese Vorrichtung ermöglichte es, die Menge des Glycerins im Rohre G genau zu regulieren. Zu welchem Zwecke dies geschah, wird sich aus dem Folgenden ergeben. Ein Hahn H gestattete das Gefäss P von dem übrigen Apparat abzusperren.

Das Gefäss A mit dem Kölbchen k befand sich in dem Dampfraume eines grossen cylindrischen Kessels K, dessen Höhe gleich 50 cm war. Der Durchmesser des unteren cylindrischen Teiles betrug 29 cm, derjenige des oberen 19 cm. Der Kessel besass eine zweite innere Wandung W, welche von den äusseren Wänden um ungefähr 2 cm abstand. Der Dampf der siedenden Flüssigkeit stieg von unten auf, füllte den Raum zwischen den

Wänden aus und konnte wieder durch das Rohr R zu der Flüssigkeit zurückkehren. Mit Hülfe dieses doppelwandigen Kessels war es möglich, die Temperatur im Dampfraum sehr genau constant zu halten. Zwei Seitenöffnungen O und O' an dem Kessel dienten zur Einführung des Versuchsapparates oder der Thermometer. Auch der Deckel, welcher jederzeit weggenommen werden konnte, hatte eine Oeffnung, durch welche man mit Hülfe eines Korkverschlusses ein empfindliches Thermometer in den Dampfraum bringen konnte, wie dies auf der Figur angedeutet ist. Auf der den Oeffnungen O und O' gegenüberliegenden Seite des Kessels befand sich ein Rückflusskühler I. Der Dampf strömte in das innere Rohr des Kühlers, kühlte sich dort ab und kehrte durch das Rohr R in den Kessel zurück.[1] Das Kühlwasser strömte bei a in den Kühler ein und bei b wieder aus. Das Manometer- und das Glycerinrohr waren an einem verticalen Brett befestigt.

Der ganze Glasapparat bestand aus einem einzigen Stück; alle Teile desselben waren zusammengeblasen, was allerdings mit einigen Schwierigkeiten verknüpft war. Auf diese Weise war es möglich, sämtliche Schlauchverbindungen zu vermeiden.

Ehe ich zur Beschreibung der eigentlichen Versuche übergehe, möchte ich hier bemerken, dass ich absichtlich ein verhältnismässig kleines Volumen Luft genommen habe,[2] damit sich die Diffusion des Dampfes durch die Luft möglichst rasch vollziehen konnte; bei Regnault betrugen die Volumina Luft ungefähr 700 ccm, deshalb musste bei ihm die Diffusion sehr langsam vor sich gehen. Andererseits bieten die Versuche mit kleinen Luftvolumina wieder ganz besondere Schwierigkeiten dar. Da das gesamte Volumen sehr klein ist, so muss man alle möglichen Aenderungen desselben, welche z. B. von der Ausdehnung des Gefässes, des Quecksilbers, der Flüssigkeit selber herrühren, genau berücksichtigen, was oft mit grossen Schwierigkeiten verbunden ist. Ferner wird sich auch bei kleinen Volumina die Absorption der Luft durch die Flüssigkeit mehr geltend machen, doch ist für höhere Temperaturen diese Absorption jedenfalls gering.

Die Versuche selber wurden nun in folgender Weise ausgeführt: Nachdem der ganze Apparat zusammengestellt war, wurde die Spitze des Rohres A zugeschmolzen. In demselben Moment wurde festgestellt, wo der Quecksilbermeniscus im Rohre C stand. Auf diese Stelle m wurde bei allen Beobachtungen das Quecksilberniveau im Rohre C zurückgeführt, und zwar mit

---

[1] An dieser Stelle möchte ich darauf aufmerksam machen, dass wenn man wirklich constante Temperaturen erhalten will, das Rohr des Kühlers nicht zu eng sein darf, da in diesem Fall Temperaturschwankungen eintreten, die zuweilen ganz regelmässig sind; so konnte ich an einem anderen Apparat mit engem Rückflusskühler ganz periodische Schwankungen mit einer Periodicität von 25 Sek. beobachten.

[1] Etwa 10 ccm.

Hülfe der Schraube S, welche eine Verschiebung des Glycerinniveaus im Rohre G ermöglichte. Erst wenn dies geschehen war, wurde das Manometer abgelesen. Durch dies Verfahren erreichte man, dass das Volumen der Luft im Gefäss A während der Beobachtungen sehr constant blieb.

Zuerst wurde nun mit Hülfe des Manometers M der Druck der trockenen Luft im Gefässe A bestimmt. Als mittlerer Wert aus sechs verschiedenen Bestimmungen ergab sich der Druck der trockenen Luft zu 740,6 mm. bei der Temperatur von 18°,5 C. Das entsprechende Volumen war 10,39 ccm. Dann wurde das Wasser, mit welchem der Kessel vorher gefüllt war, zum Sieden gebracht, um das zu untersuchende Wasser aus dem Kölbchen herauszutreiben und der Gesamtdruck des Wasserdampfes und der Luft bei dieser Temperatur mittels des Kathetometers an dem Manometer beobachtet, wobei immer erst das Quecksilberniveau auf die Marke m zurückgestellt wurde. Zu dem Druck, welcher an dem Manometer abgelesen wurde, kam noch offenbar der Druck der äusseren Atmosphäre hinzu, welcher mittels des Heberbarometers bestimmt wurde.

Die Temperatur wurde durch zwei Thermometer angegeben ; eines derselben war das früher erwähnte Normalthermometer von Baudin ; das andere ein gewöhnliches, aber sorgfältig controlliertes Thermometer. Die nötigen Correctionen, wie die für die herausragenden Fäden und für die Reduction der Manometerangaben auf 0° wurden selbstverständlich alle berücksichtigt. Der Druck der Luft allein berechnete sich aus dem bekannten Druck der Luft bei 18°,5, und dem ebenfalls bekannten Volumen A. Um dasselbe bei der Versuchstemperatur zu bestimmen, mussten auch Correctionen für die Ausdehnung des Gefässes, des Quecksilbers im Kessel, sowie auch für die Ausdehnung des Wassers selber angebracht werden. Wenn man von dem gesamten beobachteten Druck den so berechneten Druck der Luft abzog, erhielt man die Spannkraft des Wasserdampfes in Luft. Vergleicht man diese mit der derselben Temperatur entsprechenden Spannkraft im Vacuum, so kann man sich unmittelbar ein Urteil darüber bilden, bis zu welchem Grad das Dalton'sche Gesetz für diese hohen Temperaturen seine Gültigkeit behält.

Dieselben Beobachtungen wurden auch bei niedrigeren Temperaturen ausgeführt, indem im Kessel statt Wasser Aethyl- oder Methyl-Alkohol zum Sieden gebracht wurde. Dazwischen habe ich auch die Spannkraft des Wasserdampfes in Luft bei gewöhnlicher Zimmertemperatur bestimmt. Die Beobachtungen bei derselben Temperatur erstreckten sich auf einen Zeitraum von ungefähr 2 Stunden, wobei in gewissen Intervallen, gewöhnlich alle 15 oder 20 Minuten, die Spannkraft des Wasserdampfes im Gefässe A bestimmt wurde. Solche in kurzen Intervallen längere Zeit hindurch angestellte Beobachtungen sind notwendig zur Entscheidung der Frage nach der Einwirkung der Gefässwände.

In den folgenden Tabellen sind nun die Resultate der nach dieser ersten Methode ausgeführten Beobachtungen zusammengestellt. Eine Besprechung derselben wird weiter unten folgen. Es bedeuten darin:

z die Zeit
t die Temperatur
p den Druck der Luft bei der Versuchstemperatur
e′ die beobachtete Spannkraft des Wasserdampfes in Luft
e die entsprechende Spannkraft im Vacuum [1]
Δ die Differenz beider (= e — e′). Δ ist Mass für die Grösse der Abweichung vom Dalton'schen Gesetz.

Tabelle I (6. Juli 1888).
Siedende Flüssigkeit: Wasser. — Anfang des Siedens: 3h 45m.

z	t	p	e′	e	Δ
4h 20m	99°,45	975,6 mm	723,9 mm	745,1 mm	21,2 mm
40	99,44	975,6	723,8	744,9	21,1
5 0	99,43	975,5	725,2	744,6	19,4
20	99,45	975,6	725,4	744,1	19,7
40	99,44	975,6	725,7	744,9	19,2
6 0	99,44	975,6	725,8	744,9	19,1

Tabelle II (7. Juli).
Siedende Flüssigkeit: Wasser. — Anfang des Siedens: 12h 50m.

z	t	p	e′	e	Δ
3h 10m	99,49	975,7	729,1	746,2	17,1
30	—	—	728,9	—	17,3
50	—	—	729,1	—	17,1
4 10	—	—	729,0	—	17,2
30	—	—	727,5	—	18,7
55	—	—	729,2	—	17,0
5 10	—	—	727,6	—	18,6
35	—	—	729,2	—	17,0

[1] Die Spannkraft der reinen Substanzen im Vacuum wurde immer aus Landolt's und Bornstein's Tabellen entnommen. Berlin. 1883.

Tabelle III (9. Juli).

Siedende Flüssigkeit: Wasser. Anfang des Siedens: 11 h 0 m.

z	t	p	e′	e	Δ
2 h 20 m	99,66	973,9	732,9	750,9	18,0
40	—	—	733,0	—	17,9
3 0	—	—	733,3	—	17,6
20	—	—	733,0	—	17,9
40	—	—	733,2	—	17,7
4 0	—	—	733,1	—	17,8
20	—	—	733,0	—	17,9
40	—	—	732,8	—	18,1

Tabelle IV (10. Juli).

Siedende Flüssigkeit: Aethyl-Alkohol. — Anfang des Siedens: 3 h 10 m.

z	t	p	e′	e	Δ
4 h 0 m	77,99	910,6	313,3	326,9	13,6
20	77,99	—	312,8	326,9	14,1
40	77,99	—	313,0	326,9	13.9
5 0	78,00	—	312,8	327,1	14,3
20	78,00	—	312,9	327,1	14,2
40	78,00	—	312,6	327,1	14,5

Tabelle V (11. Juli).

Siedende Flüssigkeit: Aethyl-Alkohol. — Anfang des Siedens: 12 h 40 m.

z	t	p	e′	e	Δ
2 h 0 m	77,94	910,5	311,2	326,2	15,0
20	—	—	310,9	—	15,3
40	—	—	311,7	—	14,5
3 0	—	—	311,5	—	14,7
20	—	—	311,3	—	14,9
50	—	—	311,3	—	14,9
4 10	—	—	311,7	—	14,5

Tabelle VI (12. Juli).

Siedende Flüssigkeit: Methyl-Alkohol. — Anfang des Siedens: 4 h 5 m.

z	t	p	e′	e	Δ
4 h 30 m	63,12	867,7	159,5	171,9	12,4
45	63,13	867,7	159,7	171,9	12,2
5 0	63,15	867,8	160,2	172,1	11,9
15	63,18	867,9	159,9	172,3	12,4
30	63,20	867,9	160,3	172,5	12,2
45	63,24	868,0	160,0	172,8	12,8

Tabelle VII (13. Juli).

Siedende Flüssigkeit: Methyl-Alkohol. — Anfang des Siedens: 12 h 40 m.

z	t	p	e′	e	Δ
2 h 20 m	63,43	868,5	161,8	174,3	12,5
40	63,44	868,6	162,1	174,4	12,3
3 0	63,45	868,6	162,0	174,5	12,5
20	63,47	868,7	162,7	174,6	11,9
40	63,51	868,8	162,6	174,9	12,3
4 0	63,53	868,8	162,8	175,1	12,3

Tabelle VIII (Beob. bei niedrigen Temp.).

z	t	p	e′	e	Δ
			10. Juli.		
1 h 35 m	18,33	740,1	13,5	15,6	2,0
45	18,37	740,2	13,5	15,7	2,1

(Fortsetzung von Tabelle VIII.)

12. Juli.					
2 h 35 m	16,60	735,2	11,9	14,0	2,1
50	16,62	735,2	12,2	14,1	1,9
14. Juli.					
12 h 0 m	16,18	734,1	11,4	13,7	2,3
10	16,19	734,1	11,7	13,7	2,0

Aus diesen Tabellen geht hervor, dass die Spannkraft des Wasserdampfes in Luft kleiner ist, als im Vacuum. Für gewöhnliche Zimmertemperatur ist allerdings der Unterschied sehr klein und kann vielleicht noch durch Beobachtungsfehler erklärt werden; für höhere Temperaturen jedoch sind die Unterschiede schon beträchtlich und je höher die Temperatur steigt, desto grösser wird auch die Abweichung. Hervorzuheben ist hierbei, dass der gesättigte Zustand des Dampfes bei diesen Beobachtungen immer bei zunehmender Temperatur erreicht wurde, so dass in diesem Falle eine Uebersättigung nicht stattfinden konnte;[1] obgleich die Spannkraft anfänglich mit der Zeit etwas wächst (Tabelle I), wird sie doch nie der im Vacuum gleich.

Wenn man die Beobachtungen eine gewisse Zeit nach Herstellung der constanten Temperatur beginnt, wie dies z. B. am 7. und 9. Juli (Tab. II und III) geschah, so scheint sich die Spannkraft des Wasserdampfes nicht mehr zu ändern. Die Zahlen beider Tabellen bleiben recht constant. Für niedrigere Temperaturen ist diese Constanz der Spannkraft schon früher erreicht (cf. Tab. VI). Die Werthe von Δ, welche denselben Temperaturen entsprechen, stimmen gut überein. Aus diesen Beobachtungen, bei welchen die Spannkraft des Wasserdampfes in Luft eine solche Constanz aufweist, geht hervor, wie vorteilhaft kleine Gefässe sich zu solchen Untersuchungen eignen.

Obgleich das Volumen der Luft bei diesen Versuchen ganz klein war und die Spannkraft des Wasserdampfes sehr constant, bin ich doch der Meinung, dass die beobachteten Abweichungen Δ ihren Grund nicht nur in der Ungenauigkeit des Dalton'schen Gesetzes haben, sondern auch teilweise in der Absorption der Glaswände; denn diese ersten Beobachtungen wurden unter ganz eigentümlichen Verhältnissen ausgeführt. Es stellte sich nämlich

[1] Bei den weiteren noch mitzuteilenden Versuchen habe ich zuweilen mit übersättigten Dämpfen zu thun gehabt, welcher Fall besonderes Interesse darbietet.

heraus, dass das Kölbchen nicht ganz gesprungen war, und die Flüssigkeit durch die Spitze des Kölbchens, welche sich unter dem Quecksilber befand, in den Dampfraum eintrat. Das Wasser war also nicht in unmittelbarer Berührung mit der Luft, und der Ueberschuss an Flüssigkeit im Dampfraum sehr gering. Folglich musste die störende Wirkung der Gefässwände, wenn sie wirklich existierte, viel stärker auftreten und dem Dampfraume Wasserdampf entziehen. Nach Wüllner, Guglielmo und Musina sollte nun die Adhäsion des Wasserdampfes, folglich auch der Einfluss der Glaswände sehr gering sein; doch ergeben die Tabellen ganz erhebliche Werte für Δ, und da, wie sich aus späteren Beobachtungen ergiebt, die Spannkraft des Wasserdampfes in Luft bei kleinen Volumina derselben und bei reichlichem Ueberschuss von Wasser sich von derjenigen im Vacuum auch bei hohen Temperaturen nur sehr wenig unterscheidet, so sehe ich mich gezwungen, diese bedeutenden Abweichungen zum Teile auf die Einwirkung der Gefässwände zurückzuführen.

Dieses Resultat steht im Widerspruch mit den Versuchsergebnissen Wüllners, Guglielmos und Musinas, mit Regnaults Versuchen jedoch im Einklang.

Dass die Wirkung der Gefässwände unter Umständen, wie z. B. hier, wo der Ueberschuss an Wasser gering war, und auch bei den folgenden noch mitzuteilenden Versuchen, ganz bedeutend sein kann und jedenfalls nicht zu vernachlässigen ist, wird sich bald herausstellen; zugleich aber auch, dass dies bei kleinen Volumina und in Gegenwart einer reichlichen Menge Flüssigkeit nicht der Fall ist.

Aus diesen unter besonderen Bedingungen ausgeführten Beobachtungen muss man also den Schluss ziehen, dass die Adhäsion des Dampfes an den Wänden der Gefässe die Spannkraft des Dampfes in Luft um eine beträchtliche Grösse erniedrigen kann. Die maximale Abweichung beträgt für Wasserdampf bei 99,5° C. 21 mm, was ungefähr 3% der gesamten Spannkraft ausmacht.

Die bisherigen Experimente liefern also einen Beitrag zur Lösung der einen der gestellten Aufgaben; ein unmittelbarer Aufschluss über das Daltonsche Gesetz aber, respective seine Anwendbarkeit bei höheren Temperaturen ist uns noch nicht zu Teil geworden; dazu müssen wir erst die Ergebnisse der folgenden Versuche abwarten.

Zweite Methode.

Da die erste Methode mit besonderen Schwierigkeiten verknüpft war, insbesondere, was die Aufstellung und das Zusammenblasen der einzelnen Teile des Apparates betrifft und da sie ausserdem für höhere Drucke etwas

unbequem war, versuchte ich mit einer anderen Methode ans Ziel zu gelangen, welche die Differenz der Spannkraft des Wasserdampfes in Luft und der im Vacuum zu messen gestattet.

Diese Methode bestand im wesentlichen in folgendem: Ein langes U-förmig gebogenes Glasrohr A (Fig. 3), auf welchem eine feine Millimeterteilung angebracht war, wurde ungefähr zur Hälfte mit Quecksilber gefüllt. Ueber dem Quecksilber befand sich in jedem Schenkel des Rohrs eine kleine Wassersäule C; der Raum über dem Quecksilber im rechten Schenkel enthielt ausserdem eine gewisse genau bestimmte Quantität Luft; im linken Schenkel hingegen war der Raum durch mehrfaches sorgfältiges Auskochen des Wassers luftfrei gemacht. Wenn die Spannkraft e′ des Wasserdampfes in Luft gleich derjenigen im Vacuum war (die wir mit e bezeichnen), so musste die reducierte Quecksilbersäule im Apparat direct den Druck der Luft allein angeben. Dieser Druck ergab sich aber aus dem bekannten Volumen der Luft und ihrer Temperatur; eine Vergleichung beider Zahlen ergab unmittelbar die Grösse der Abweichung vom Dalton'schen Gesetze. Es musste nur dafür gesorgt werden, dass die Temperatur überall constant blieb.

Bezeichnen wir durch m den Druck, welcher der gemessenen Quecksilbersäule entspricht und durch p den Druck der Luft im rechten Schenkel des Apparates, so ist

$$p + e' = e + m$$

Hieraus folgt

$$\Delta = e - e' = p - m.$$

Der Apparat A wurde, analog wie es bei der Dichtebestimmung nach dem Hoffmann'schen Verfahren geschieht, in einem cylindrischen Glasrohr R mit Hülfe eines Fadens vertical aufgehängt und mittels der Korke B festgehalten, in denen sich zur Durchleitung des aufsteigenden Dampfes mehrere Oeffnungen befanden. Das cylindrische Glasrohr wurde unmittelbar über dem früher beschriebenen doppelwandigen, mit Rückflusskühler versehenen Kessel mit Hülfe eines grossen Stativs festgehalten, und durch das metallische Rohr D in Verbindung mit dem Dampfraum des Kessels gesetzt. Der aufsteigende Dampf der im Kessel siedenden Flüssigkeit durchströmte das Rohr R, umspülte den Versuchsapparat und kehrte wieder von oben durch die Verbindungsrohre E, F und G zu dem Rückflusskühler und Kessel zurück. So konnte man im Rohre R eine sehr constante Temperatur herstellen, und die Beobachtungen auf ein langes Zeitintervall ausdehnen. Die Rohre E und F waren aus Glas, das Rohr G aus Metall; S und S′ sind Schlauchverbindungen.

Direct neben dem Apparat A war ein empfindliches Thermometer T angebracht; ein anderes zur Controlle dienendes Thermometer T′ befand sich im oberen Teile des Rohres R. Da das Thermometer T sich ganz im Dampf-

raum befand, war eine Correction für den herausragenden Faden nicht nötig. Die Höhendifferenz der beiden Quecksilberkuppen wurde bei den Beobachtungen nicht auf der Glasscala des Apparates, sondern mittels eines Kathetometers bestimmt. Die verschiedenen notwendigen Correctionen: für die Ausdehnung des Quecksilbers, für den Druck der beiden Wassersäulen links und rechts u. s. w. wurden natürlich immer berücksichtigt. Die Temperatur am Thermometer T wurde mit Hülfe des Fernrohres am Kathetometer bestimmt.[1]

Nach dieser Methode wurden drei verschiedene Beobachtungsreihen ausgeführt. Eine jede derselben umfasst Bestimmungen der Spannkraft des Wasserdampfs in Luft bei verschiedenen Temperaturen und für gleiche Temperatur zu verschiedenen Zeiten.

Die dritte Beobachtungsreihe wurde im wesentlichen mit demselben Apparat ausgeführt wie die zweite, doch war derselbe vollständig neu zusammengestellt und enthielt eine etwas andere Quantität Luft. Dagegen der bei der ersten Beobachtungsreihe benutzte Apparat war in Dimensionen und Gestalt von denen der 2. und 3. Versuchsreihe völlig verschieden.

In demselben hatte jeder Schenkel des U-förmigen, möglichst cylindrischen Versuchsrohres eine Länge von ungefähr einem Meter. Der innere Durchmesser beider Schenkel betrug ungefähr 2 mm. Die Teilung auf dem Rohr war eine sehr feine und gestattete genaue Ablesungen. Dieses Rohr, sowie alle anderen mit Millimeterteilung versehenen Rohre, die bei diesen Experimenten verwendet wurden, waren von Fr. Müller (Geissler's Nachfolger) in Bonn bezogen. Der rechte Schenkel dieses Apparates wurde ausserdem sorgfältig calibriert, um so das Volumen der Luft in jedem Augenblick so genau wie möglich bestimmen zu können.

Nachdem das Rohr gereinigt und untersucht war, wurde es ungefähr zur Hälfte mit reinem Quecksilber gefüllt und in den rechten Schenkel eine gewisse Menge Wasser eingeführt. (Das bei diesen Versuchen benutzte Wasser war reines, durch einen Platinkühler destilliertes Wasser, welches mir von Herrn Prof. Dr. Kohlrausch freundlichst überlassen worden war.) Zugleich wurde ein gewisses Quantum Luft eingeführt, und alsdann der rechte Schenkel des Apparates zugeschmolzen. Die nächste Aufgabe war nun

---

[1] Ursprünglich wollte ich, um die Constanz der Temperatur noch zu erhöhen, die Hoffmann'sche Methode insofern abändern, als statt eines einzigen Rohres R zwei ineinander passende Rohre genommen werden sollten. Der Dampf sollte zwischen den Wänden der beiden Rohre circulieren, ganz wie dies im Kessel der Fall war. Es zeigte sich aber, dass auf dem inneren Rohr sich bei dieser Anordnung immer ein Beschlag bildete, welcher ein Hindernis für die genaue Einstellung des Kathetometers auf das Quecksilberniveau bildete. Deshalb musste ich auf diese Vorrichtung verzichten. Aehnliches hat auch Winkelmann beobachtet (Wied. Ann. XXXVI (1889), p. 96).

die Bestimmung der in den Apparat eingeführten Luftmenge. Zu diesem Zwecke wurde der linke Schenkel des Versuchsrohres A (Fig. 5) mittels des Schlauches S und des Ansatzrohres B mit dem Manometer M in Verbindung gesetzt. Dies communicierte seinerseits mittels des Rohres D mit einer Luftpumpe, von welcher es in jedem Augenblick durch Drehung des Hahnes C abgesperrt werden konnte. Comprimierte man die Luft im Manometer, so verkleinerte sich das Volumen v der Luft im Versuchsapparat; pumpte man sie dagegen aus, so nahm v zu. Addierte man nun zu der beobachteten Niveaudifferenz im Manometer den atmosphärischen Druck, und zog von dieser Summe die Niveaudifferenz im Apparate A ab, so erhielt man den Gesamtdruck der Luft und des Wasserdampfes im rechten Schenkel des Versuchsrohres; also durch fernere Subtraction der Spannkraft des Wasserdampfes den Druck der trockenen Luft. Die Spannkraft des Wasserdampfes in Luft ist freilich nicht bekannt, sondern soll gerade gesucht werden; doch sind bei sehr niedriger Temperatur die Abweichungen vom Dalton'schen Gesetz für Wasserdampf bekanntlich äusserst gering (cf. Regnault's Versuche); und da diese Versuche alle bei 0° ausgeführt wurden, konnte ohne Bedenken die Spannkraft des Wasserdampfes in Luft gleich derjenigen im Vacuum gesetzt werden; sie beträgt übrigens bei 0° überhaupt nur 4,6 mm. Auf diese Weise ergab sich der Druck p der trockenen Luft; das entsprechende Volumen v war bekannt, damit also auch das Produkt p v. Da ausserdem diese Beobachtungen bei 0° ausgeführt waren, so erhielt man unmittelbar die Grösse $p_0 v_0$. Solche Versuche zur Bestimmung dieses Produktes $p_0 v_0$ wurden mehrmals wiederholt, und zwar in zwei verschiedenen Beobachtungsreihen: bei der einen wurde das Volumen v fortwährend verkleinert, bei der anderen dagegen vergrössert. Der rechte Schenkel des Apparates A befand sich dabei fortwährend in schmelzendem Eise. Da man das Niveau n direct nicht ablesen konnte, so wurde es aus der Stellung des Meniscus n' durch besondere Beobachtungen bestimmt. Der Einfluss der Verschiedenheit der Temperatur war selbstverständlich mitberücksichtigt, doch war dieser Einfluss sehr gering ($\leqq 1{,}2\,^{m}/_{m}$). Sämtliche Correctionen für die Temperatur, Wassersäule u. s. w. wurden berücksichtigt.

Bei der aufsteigenden Reihe von Beobachtungen, bei welcher das Volumen v der Luft fortwährend vermindert wurde, ergab sich als mittlerer Wert aus 9 verschiedenen Bestimmungen

$$p_0 v_0 = 338{,}5\,^{1}$$

bei der absteigenden Reihe aus 11 verschiedenen Bestimmungen fast genau dieselbe Zahl, nämlich

$$p_0 v_0 = 338{,}0.$$

[1] v_0 in cub. Cent., p. in $^{m}/_{m}$ ausgedrückt.

Nachdem so p_0 v_0 bekannt war, konnte man den Druck der trockenen Luft für jedes Volumen v und jede bei den Beobachtungen vorkommende Temperatur t berechnen, und zwar nach der Formel

$$p = \frac{338}{v} (1 + 0{,}00367\ t).$$

Hierauf wurde der linke Schenkel des Versuchsrohres mit demselben destillierten Wasser gefüllt, und dieses sorgfältig ausgekocht, um jede Spur von Luft aus dem Rohr auszutreiben. Zu diesem Zweck wurde ein anderes, mit einem Trichter M versehenes Rohr D (Fig. 4) an das Rohr A angeschmolzen, etwas gebogen, an einer Stelle in ein Capillarrohr C ausgezogen und in ein Stativ festgeklemmt. Der Trichter wurde mit destilliertem Wasser gefüllt, dann die ganze Wassersäule zum Sieden gebracht und mehrmals ausgekocht, wobei das Wasser aus dem Rohr ausgetrieben wurde und nachher wieder zurückfloss. Dieses Verfahren ist demjenigen vollständig analog, welches bei der Bestimmung der Absorptionscoefficienten von Gasen in Flüssigkeiten nach der Bunsen'schen Methode angewandt wird und bekanntlich sehr gute Resultate liefert; hier ging die Sache insofern etwas schwieriger von statten, als die Wassersäule sehr lang war.

Nachdem man die Ueberzeugung erlangt hatte, dass das Wasser luftfrei war, wurde es zum letzten Male ausgekocht, und nur soviel Wasser im Versuchsrohr gelassen, als für die Beobachtungen erforderlich war. In diesem Augenblick wurde in den Trichter M der Korkverschluss V eingeführt, damit das Wasser nicht gleich wieder in das Versuchsrohr zurückfliessen konnte, alsdann das Capillarrohr abgeschmolzen und die Wände durch weiteres Zusammenfallenlassen des Glases verstärkt. In dieser Weise konnte ein vollkommen luftfreier Raum hergestellt und zugleich das erforderliche Quantum Wasser in den Versuchsapparat hinein gebracht werden. Der schlimmste Moment bei diesen Operationen war das Abschmelzen des Capillarrohres; denn es war manchmal schwer, das Wasser von demselben entfernt zu halten. Kam es aber mit dieser Stelle in Berührung, so sprang das Rohr sofort, die Luft drang in den Apparat ein, und die ganze Mühe war vergeblich gewesen. Es gelang nur selten, nach dem ersten vollständigen Auskochen das Rohr fertig zu stellen; sondern dies musste mehrmals wiederholt werden, was immer sehr viel Zeit in Anspruch nahm.

War das Versuchsrohr vollständig fertig, wurde es, wie erwähnt, in den grossen Glascylinder gebracht, und die Versuche bei verschiedenen Temperaturen angestellt. Die Resultate dieser Versuche ergeben sich aus folgenden Tabellen. Es bedeuten darin:

z die Zeit
t die Temperatur

p den Druck der trockenen Luft
m die reducierte Quecksilbersäule im Apparate
h die Höhe der Wassersäule im rechten Schenkel des Apparates[1]
Δ die Grösse der Abweichung vom Dalton'schen Gesetze (= p — m).

Erste Beobachtungsreihe.

Tabelle I (29. November 1888).

Siedende Flüssigkeit: Aethyl-Alkohol. — Anfang des Siedens 9h.

z	t	p	m	h	Δ
9h 40m	77°,68	202,5mm	198,5mm	22,9mm	4,0mm
10 0	77,68	202,5	198,6	22,9	3,9
10 30	77,68	202,5	198,5	22,9	4,0
11 0	77,68	202,5	198,3	23,0	4,2
2 15	77,61	203,0	195,9	23,1	7,1
3 0	77,60	203,2	194,5	22,9	8,7
3 30	77,58	203,4	193,2	22,9	10,2 wächst immer.

Tabelle II (30. November).

Siedende Flüssigkeit: Aethyl-Alkohol. — Anfang des Siedens 8h 25m.

z	t	p	m	h	Δ
8h 55m	77,76	204,1	189,9	23,0	14,2

Tabelle III (30. November).

Siedende Flüssigkeit: Wasser.

z	t	p	m	h	Δ
3h 0m	99,85	215,8	197,0	22,3	18,8
3 10	99,84	216,0	196,3	22,5	19,7

[1] Ich gebe diese Grösse an, da sie einen Aufschluss giebt über den Grad der Benetzung der Wände.

Tabelle IV (1. December).

Siedende Flüssigkeit: Wasser. — Anfang des Siedens: 9h25m.

z	t	p	m	h	Δ
9h 35m	99,12	215,0	193,0	21,3	22,0
38	98,93	215,0	193,1	21,6	21,9
43	99,09	215,3	193,1	22,0	22,2
52	99,10	215,7	190,5	22,2	25,2
2h 54m	99,35	217,9	183,5	20, 6	34,4

Tabelle V (1. December).

Siedende Flüssigkeit: Aethyl-Alkohol.

z	t	p	m	h	Δ
3h 47m	78,09	204,6	186,5	21,9	18,1
54	78,09	204,6	187,1	22,2	17,5
4 3	78,11	204,6	187,1	22,3	17,5
20	78,13	204,6	187,1	22,3	17,5 Nachher blieb Δ constant.

Tabelle VI (Beob. bei niedriger Temp.).

z	t	p	m	h	Δ
	22. November.				
	11,66	167,9	166,4	21,9	1,5
	11,68	167,9	166,4	21,9	1,5
	30. November.				
8h 15m	16,9	170,7	169,6	22,4	1,1
	1. December.				
8h 40m	15,55	169,7	169,5	21,8	0,2

Diese erste Versuchsreihe wurde mit einem langen, engen Rohr angestellt, in dem also die Diffusion des Wasserdampfes durch die Luft sehr langsam vor sich gehen musste. In dieser Hinsicht waren die Versuche nur eine Ausdehnung der Regnault'schen auf viel höhere Temperaturen. Wenn also Regnault's Erklärung für die beobachteten Abweichungen wirklich richtig war, so mussten analoge Erscheinungen, wie die von ihm wahrgenommenen, auch hier zum Vorschein kommen. Bei der von mir benutzten Form des Versuchsapparates musste die Adhäsion des Dampfes an den Wänden, wenn sie wirklich eine Rolle spielte, sich besonders stark bemerklich machen, und so eine Entscheidung der betreffenden Streitfrage herbeiführen.

Betrachten wir nun die Zahlen der vorliegenden Tabellen, so sehen wir, dass überall die Spannkraft des Wasserdampfes in Luft kleiner ausfällt, als im Vacuum, obgleich der Druck der trockenen Luft ziemlich gering ist (= ca, 200 mm). Bei niedrigen Temperaturen (Tab. VI) sind die Abweichungen wieder sehr gering; im allgemeinen wachsen die Abweichungen Δ mit der Zeit, ganz analog den Beobachtungen Regnault's. Dies trat besonders scharf hervor bei den Beobachtungen vom 29. November (Tab. I), wo in sechs Stunden Δ um 6 mm zunahm.

Bei allen diesen Versuchen wurde, da der aus dem Kessel aufsteigende Dampf die Wassersäule im rechten Schenkel zuerst traf, diese zuerst erwärmt; infolgedessen stieg das Quecksilber im linken Schenkel empor, und zwar ziemlich rasch. Erst wenn der Dampf bis zum oberen Teil des Cylinders gelangt war, wurde auch diese zweite Wassersäule erwärmt, dann fiel das Quecksilber wieder und nahm seine definitive Einstellung. Durch diese Rückbewegung des Quecksilbers wurde der Dampf im rechten Schenkel comprimiert, was offenbar für die Sättigung des Dampfraumes sehr günstig war. Es fand vielleicht auch eine Uebersättiguug, ein Verflüssigungsverzug statt, doch konnte bei diesen Versuchen, wo die Adhäsion des Dampfes an den Gefässwänden eine erhebliche Rolle zu spielen schien, eine solche Erscheinung nicht beobachtet werden, wohl aber bei den späteren Versuchen mit kurzen, weiten Gefässen.

Durch diese Eigentümlichkeit sorgte also der Apparat selber für die Sättigung des Dampfraumes, was offenbar sehr bequem war; die Tabellen zeigen auch, dass die Zahlen Δ anfangs kleiner waren. Nicht nur am 29. November, sondern auch am 30. (Tab. II) bemerkte ich nach der Bestimmung von Δ bei $77^{0},8$, ohne jedoch genauere Messungen zu machen, dass die Spannkraft des Wasserdampfes in Luft sich noch weiter vermindert hatte. Eine ähnliche Verminderung der Spannkraft zeigte sich auch bei den anderen Beobachtungen vom 30. November und vom 1. December (Tab. III und IV). Diese fortwährende Zunahme von Δ erkläre ich mir einfach so wie Regnault: Die Glaswände absorbieren Wasserdampf in den oberen Teilen des

Rohres, und da neue Dampfteilchen die entzogenen wegen der langsamen Diffusion nicht rasch genug ersetzen können, so bleibt ein Teil des Dampfraumes ungesättigt, und folglich muss der Druck sinken. Einen Beweis für die Richtigkeit dieser Erklärung liefern die Beobachtungen vom 1. December (Tab. IV).

Wenn die Quecksilbersäule beim Beginn des Erwärmens links in die Höhe getrieben wurde, so kam das Wasser rechts in Berührung mit den unteren Teilen des rechten Schenkels des Versuchsrohrs, wobei dann beim Fallen des Quecksilbers einige Wasserteilchen wohl an dem Glas hängen bleiben konnten. Bei den Beobachtungen vom 1. December (Tab. IV) verdampfte ein solches Wasserteilchen bei Beginn des Erwärmens, ein Stück der Quecksilbersäule wurde losgerissen, und mit dem darüber befindlichen Wasser im rechten Schenkel emporgetrieben. Dieses Säulchen vereinigte sich nachher wieder mit der übrigen Quecksilbermasse, doch blieben die Wände des Rohres mit Wasser benetzt;[1] trotzdem aber war die Spannkraft des Wasserdampfes bedeutend kleiner als im Vacuum. Während der ersten acht Minuten blieb die Spannkraft constant, obgleich das Wasser die ganze Zeit an den Wänden herabfloss, was man daraus erkennt, dass h sich fortwährend vergrösserte. Nun bemerkte ich ganz deutlich, dass, sobald die Wassersäule h eine gewisse Höhe erreicht hatte, also eine bestimmte Menge Wasser nach unten geflossen war, der Druck plötzlich zu sinken anfing. Nach 9 weiteren Minuten war er schon um 3 mm kleiner.

Dieses Resultat beweist also erstens, dass auch wenn die Gefässwände mit Wasser benetzt sind, die Spannkraft des Dampfes in Gefässen der beschriebenen Form bei höheren Temperaturen kleiner ist als im Vacuum; zweitens, dass die Adhäsion des Dampfes an den Gefässwänden in der That eine nicht unbedeutende Rolle spielt, was Regnault behauptet, Wüllner dagegen bezweifelt hatte. Auch mit den Versuchsergebnissen Guglielmos und Musinas steht dieses Resultat im Widerspruche. Sie hatten behauptet, der Unterschied in der Spannkraft bei benetzten und unbenetzten Wänden sei sehr gering; wir sehen hier, dass dies keineswegs zutrifft.

Der Wert von Δ, welcher an demselben Tag um 2 h 54 m beobachtet wurde, ist auffallend gross; woher das rührt, kann ich mir nicht erklären, um so weniger, als zwischen den Beobachtungen Vor- und Nachmittags die Flüssigkeit im Kessel nicht siedete, wie es z. B. bei den Beobachtungen vom 29. Nov. der Fall war.

Wenn man von diesem Wert absieht, so sind die Schwankungen zwischen

---

[1] Bei den Beobachtungen von Guglielmo und Musina wurde diese Benetzung der Wände durch besondere Hülfsmittel erreicht; in diesem Fall geschah dies gewissermassen von selbst.

den zu derselben Temperatur gehörigen Werten von Δ nicht sehr gross. Wenigstens hat Regnault für Aethyl-Aether bei Temperaturen unter 34° C., wie wir gesehen haben, viel grössere Schwankungen beobachtet.

Um noch zu zeigen, in wie weit im grossen Glascylinder eine constante Temperatur erreicht war, teile ich folgende Angaben zweier Thermometer mit. Das eine derselben, das Baudin'sche Normalthermometer befand sich in der Mitte des Rohres in T (Fig. 3); das andere, das von Greiner gelieferte, feine Normalglasthermometer war am oberen Ende des Rohres in T′ angebracht. Diese Zusammenstellung bezieht sich auf die Beobachtungen vom 29. November.

Zeit	Baudin	Greiner
9 h 40 m	77°,69	77°,67
10 0	77,69	77,68
10 30	77,69	77,67
11 0	77,69	77,68
2 15	77,63	77,59
3 0	77,62	77,58
3 10	77,60	77,54

Der Unterschied zwischen den Angaben beider Thermometer ist also in der That sehr gering. Für den Dampf selber im rechten und linken Schenkel des Versuchsrohres muss diese Temperaturdifferenz noch kleiner sein und folglich nur einen sehr kleinen Fehler verursachen; denn bei 78° entspricht einer Temperaturdifferenz von 0°,06 ein Unterschied von nur 0,8 mm in der Spannkraft des gesättigten Wasserdampfes.[1]

Zweite Beobachtungsreihe.

Diese Beobachtungsreihe wurde nach derselben Methode ausgeführt, wie die vorhergehenden, nur war die Form des benutzten Apparates eine wesentlich andere, wie aus Fig. 6 ersichtlich ist. Das hier benutzte Versuchs-

[1] Auf den ersten Blick könnte es auffallen, dass in der ersten Tabelle der Druck p der trockenen Luft immer grösser wird, obgleich die Temperatur sinkt. Das rührt daher, dass das von der Luft eingenommene Volumen v sich verkleinerte, was man direct an dem Gang der Zahlen m erkennt.

rohr A war auch U-förmig gebogen, doch war der eine Schenkel kürzer als der andere; an dem oberen Ende dieses kürzeren Schenkels befand sich ein kurzer aber weiter Behälter B, welcher oben in eine Spitze ausgezogen war, die nach Füllung des Apparates zugeschmolzen werden konnte. Der linke Schenkel a hatte eine Länge von ungefähr einem Meter, der innere Durchmesser betrug ungefähr 4,6 mm. Der rechte Schenkel b hatte denselben Durchmesser, und eine Länge von 40 cm; der weitere Teil B eine Höhe von ungefähr 5 cm, sein innerer Durchmesser war = 3,11 cm, also fast sieben mal grösser als der des engeren Rohres. Auf beiden Schenkeln, sowie auch auf dem Rohre B war eine Millimeterteilung angebracht. Gefässe von der beschriebenen Form sind für die Untersuchungen der Spannkraft von Flüssigkeiten in Gasen besonders geeignet. Da das Rohr B, in welchem sich der Wasserdampf und die Luft befanden, eine sehr geringe Höhe hatte (und zugleich sehr weit war), konnte sich die Diffusion sehr rasch vollziehen, also musste die störende Wirkung der Gefässwände auf die Spannkraft des Wasserdampfes ganz minimal sein. Wir können also in dieser Weise einigermassen die für diese Untersuchungen nötigen Bedingungen herstellen; die Resultate der Beobachtungen werden also unmittelbar Aufschluss geben über das Verhalten von Dämpfen zum Dalton'schen Gesetz. Da die früheren Versuche gezeigt haben, dass die Gefässwände in der That störend einwirken können, sind bei allen folgenden Versuche, nicht nur bei denen mit Wasser, sondern auch bei den mit Aethyl-Aether und Chloraethyl angestellten, immer Apparate von der eben beschriebenen Form benutzt worden.

Die Vorbereitungen zu den Versuchen, wie das Einfüllen, Zuschmelzen, Auskochen, geschah in derselben Weise wie bei den ersten nach dieser Methode ausgeführten Beobachtungen.[1] Alle Dimensionen der Apparate, Querschnitte, Volumina, wurden vorher durch Auswägungen mit Quecksilber bestimmt. Das von der Luft eingenommene Volumen änderte sich bei diesen Versuchen, wegen des grossen Querschnittes von B verhältnismässig wenig. Alle diese Aenderungen konnten durch Beobachtung der Verschiebung der Quecksilberkuppe im linken, engen Rohr genau ermittelt werden. Verschiedene Correctionen für Temperatur, Capillarität, Wassersäule wurden selbstverständlich in Betracht gezogen; die Beobachtungen selber in genau derselben Weise ausgeführt wie vorher.

Zuerst wurde der Druck der trockenen Luft ermittelt. Der Bequemlichkeit

---

[1] Das Verfahren des Auskochens zur Herstellung eines luftfreien Raumes im Versuchsapparat erwies sich auch hier als sehr zweckmässig und geeignet, obgleich bei weiteren Röhren das Auskochen mit grösseren Schwierigkeiten verbunden ist.

wegen geschah dies jedoch nicht bei 0°, sondern bei gewöhnlicher Temperatur; aber es wurde die für diese Temperatur von Regnault für die Spannkraft des Wasserdampfes in Luft bestimmte Correction angebracht, die jedoch sehr klein war (0,3 mm). Als mittlerer Wert aus 7 verschiedenen Bestimmungen, die teilweise an verschiedenen Tagen und auch nach den Beobachtungen bei höheren Temperaturen gemacht wurden, ergab sich für den Druck der trockenen Luft bei 0°

$$p_0 = 347 \text{ mm}$$

für das entsprechende Volumen

$$v_0 = 19{,}4 \text{ ccm.}$$

Die über dem Wasser befindliche Luftsäule hatte also bei dieser Temperatur eine Höhe von nur ungefähr 3 cm.

In den folgenden Tabellen sind die Resultate der zweiten Beobachtungsreihe zusammengestellt. Die Buchstaben haben dieselbe Bedeutung wie vorher. Die Höhe h der Wassersäule rechts ist jedoch nicht angegeben, da sie hier nicht von Bedeutung ist. Sie betrug überhaupt nur ein paar Millimeter.

Tabelle I (31. Januar 1889).

Siedende Flüssigkeit: Aethyl-Alkohol. — Vollkommenes Sieden um 2 h 50 m.

z	t	p	m	Δ
2 h 54 m	77°,91	351,2 mm	350,8 mm	0,4 mm
3 0	77,91	351,2	350,8	0,4
10	77,92	351,2	350,7	0,5
20	77,95	351,2	350,8	0,4
33	77,95	351,2	350,6	0,6
40	77,96	351,2	350,6	0,6
50	77,96	351,2	350,6	0,6
4 0	77,97	351,2	350,6	0,6

Tabelle II (1. Februar).

Siedende Flüssigkeit: Aethyl-Alkohol. Vollkommenes Sieden um 3 h 20 m.

z	t	p	m	Δ
3 h 25 m	77,82	350,6	347,5	3,1
32	77,81	350,6	347,5	3,1
39	77,83	350,6	347,4	3,2
46	77,83	350,6	347,3	3,3
53	77,84	350,7	347,1	3,6
4 0	77,83	350,7	346,9	3,8

In den folgenden Tabellen findet sich noch eine Correctionsgrösse ξ, welche davon herrührt, dass die Temperatur des Wasserdampfes im linken Schenkel oben etwas kleiner war als die des Wasserdampfes und der Luft rechts. Folglich muss sein:

$$e - \xi + m = e' + p$$

oder

$\Delta = e - e' = p - m + \xi$, wo ξ aus der beobachteten Temperaturdifferenz zu ermitteln ist.

Diese Grösse ξ muss also noch zu der Differenz von p und m hinzugefügt werden. Diese Correctionsgrösse machte sich besonders geltend, wenn Methyl-Alkohol zur Herstellung der constanten Temperatur benutzt wurde, wie wir besonders bei der dritten Beobachtungsreihe sehen werden; Methyl-Alkohol erweist sich also als sehr ungeeignet zur Herstellung von constanten Temperaturen in langen Röhren, und deshalb sind auch die Beobachtungsresultate bei der Siedetemperatur des Methyl-Alkohols als etwas unsicher zu betrachten.

Tabelle III (2. Februar).

Siedende Flüssigkeit: Wasser. — Vollkommenes Sieden um 9 h 30 m.

z	t	p	m	ξ	Δ
9 h 58 m	98,64	365,5	364,3	2,1	3,3
10 5	98,64	365,5	363,6	0,8	2,7
13	98,65	365,5	364,0	1,6	3,1
20	98,65	365,5	363,9	1,8	3,4
28	98,66	365,5	363,9	1,0	2,6
39	98,67	365,5	363,8	2,1	3,8
45	98,67	365,5	363,9	2,1	3,7

Tabelle IV (2. Februar).

z	t	p	m	ξ	Δ
2h 47m	64,31	338,0	340,0	4,9	2,9
56	—	—	340,1	—	2,8

Hier konnten leider die Beobachtungen nicht fortgesetzt werden, da das Versuchsrohr plötzlich sprang. Was bei der Betrachtung dieser Tabellen zuerst in die Augen fällt, ist, dass alle Abweichungen Δ sogar bis zu 100° hinauf sehr klein sind. Man konnte nach dem, was über den Einfluss der Form des Gefässes auseinandergesetzt worden ist, zwar a priori wohl erwarten, dass dieselben viel kleiner ausfallen würden als bei den früheren Versuchen; doch sind auch die absoluten Werte dieser Abweichungen sehr klein. Wir erhalten somit einen neuen Beweis dafür, dass die Adhäsion des Dampfes an den Gefässwänden in langen Rohren, wo die Diffusion des Dampfes nur langsam vor sich gehen kann, auf die Spannkraft des Dampfes in Luft von grossem Einfluss ist.

Diese Beobachtungen zeigen also, dass die wirkliche Spannkraft des Wasserdampfes in Luft von ungefähr 350 mm Druck bis zu 100° hinauf sich von derjenigen im Vacuum sehr wenig unterscheidet.

Betrachtet man die Zahlen der vorliegenden Tabellen näher, so sieht man, dass die Grössen Δ sehr constant bleiben und überhaupt von der Zeit wenig abhängig zu sein scheinen, was bei meinen früheren Beobachtungen, sowie auch besonders bei denen Regnaults keineswegs der Fall war.

Auch bei diesen Beobachtungen konnte eine Uebersättigung des Dampfraumes im rechten Schenkel und ein Verflüssigungsverzug stattfinden; denn genau wie bei der ersten Beobachtungsreihe wurde das Wasser im rechten Schenkel vom aufsteigenden Dampfe zuerst erwärmt, und stieg also links das Quecksilber. Beim Fallen des letzteren verkleinerte sich das Dampfvolumen rechts fortwährend; die Bedingungen für die Sättigung und sogar Uebersättigung des Dampfraumes waren also sehr günstig.

Dritte Beobachtungsreihe.

Da bei den letzten Beobachtungen der vorigen Reihe das Versuchsrohr, und zwar am unteren Teil des linken Schenkels sprang, so musste der ganze Apparat von neuem angefertigt werden. Er wurde entleert, gereinigt, das gesprungene Stück angeschmolzen und das Ganze mit Quecksilber und Wasser in passender Menge gefüllt. Bei allen drei Beobachtungsreihen wurde immer dasselbe durch einen Platinkühler destillierte Wasser benutzt. Das Aus-

kochen des Wassers im linken Schenkel geschah wie früher. Die Menge Luft im rechten wurde wie im vorigen Falle ermittelt aus Beobachtungen bei niedriger Temperatur (ca. 8° C.) mit Berücksichtigung der kleinen Regnault'schen Correction (0,2 mm). Als mittlerer Wert aus sechs verschiedenen Beobachtungen, die teilweise an verschiedenen Tagen und auch nach den Beobachtungen bei höheren Temperaturen gemacht wurden, ergab sich für den Druck der trockenen Luft bei 0°

$$p_0 = 384{,}0$$

also etwas grösser als vorhin. Das entsprechende Volumen bei 0° war etwas kleiner, nämlich

$$v_0 = 18{,}6 \text{ ccm}$$

Die Höhe der Wassersäule im rechten Schenkel des Versuchsrohres betrug nur 2 mm.

Tabelle I (8. Februar 1889).

Siedende Flüssigkeit: Wasser.

z	t	p	m	Δ
9 h 15 m	99°,24	371,5 mm	373,4 mm	— 1,9 mm
22	99,24	—	373,2	— 1,7
30	99,24	—	373,0	— 1,5
50	99,24	—	372,9	— 1,4
57	99,24	—	372,8	— 1,3
10 9	99,25	—	372,8	— 1,3

Tabelle II (9. Februar).

Siedende Flüssigkeit: Methyl-Alkohol. — Vollkommenes Sieden um 10 h 58 m.

z	t	p	m	ξ	Δ
11 h 20 m	64,26	340,5	346,4	5,5	— 0,4
27	64,26	—	346,5	5,5	— 0,5
36	64,26	—	346,5	5,7	— 0,3
44	64,26	—	346,5	5,5	— 0,5
52	64,26	—	346,6	5,3	— 0,8
59	64,36	—	346,6	6,3	+ 0,2

Tabelle III (9. Februar).

Siedende Flüssigkeit: Aethyl-Alkohol. — Vollkommenes Sieden um $3^h\ 2^m$.

z	t	p	m	Δ
$3^h\ 15^m$	77,18	351,4	359,3	— 7,9
24	77,18	352,1	356,4	— 4,3
31	77,17	352,3	355,3	— 3,0
38	77,18	352,5	354,5	— 2,0
47	77,18	352,6	354,0	— 1,4
57	77,19	352,6	353,7	— 1,1
4 7	77,20	352,7	353,4	— 0,7
17	77,20	352,7	353,2	— 0,5
27	77,20	352,7	353,2	— 0,5
37	77,20	352,7	353,2	— 0,5
47	77,20	352,8	353,1	— 0,3

Tabelle IV (11. Februar).

Siedende Flüssigkeit: Aethyl-Alkohol. — Vollkommenes Sieden um $8^h\ 57^m$.

z	t	p	m	Δ
$9^h\ 0^m$	77,06	352,5	355,0	— 2,5
7	77,09	352,5	354,0	— 1,5
18	77,09	352,6	354,0	— 1,4
25	77,09	352,6	353,8	— 1,2
35	77,09	352,6	353,6	— 1,0
45	77,10	352,6	353,6	— 1,0
55	77,10	352,6	353,3	— 0,7
10 5	77,11	352,6	353,3	— 0,7
11 7	77,14	352,7	353,2	— 0,5

Tabelle V (11. Februar).

Siedende Flüssigkeit: Methyl-Alkohol. — Vollkommenes Sieden um 2h 38m.

z	t	p	m	ξ	Δ
2h 44m	64,36	340,6	346,2	6,3	+ 0,7
51	64,51	340,6	346,7	6,7	0,6
58	64,50	340,5	347,1	6,8	0,2
3 5	64,52	340,5	347,2	7,0	0,3
12	64,49	340,5	347,4	6,9	0
19	64,59	340,5	347,5	6,7	— 0,3
26	64,66	340,6	347,6	7,1	+ 0,1
33	64,66	340,6	347,7	6,6	— 0,5

Tabelle VI (12. Februar).

Siedende Flüssigkeit: Methyl-Alkohol. — Vollkommenes Sieden um 9h 58m.

z	t	p	m	ξ	Δ
10h 10m	64,66	340,5	348,9	9,0	+ 0,6
18	64,70	340,4	349,3	9,4	0,5
26	64,76	340,4	349,4	9,1	0,1
34	64,86	340,4	349,9	10,5	1,0
42	64,84	340,3	350,2	10,5	0,6
50	64,86	340,4	349,8	10,1	0,7
58	64,92	340,4	349,6	10,2	1,0

Tabelle VII (12. Februar).

Siedende Flüssigkeit: Wasser. Vollkommenes Sieden um $2^h\ 58^m$.

z	t	p	m	Δ
$3^h\ 40^m$	99,04	371,0	374,3	— 3,3
48	99,04	371,1	373,8	— 2,7
56	99,04	371,1	373,6	— 2,5
4 4	99,04	371,1	373,8	— 2,7
12	99,04	371,2	373,7	— 2,5
20	99,09	371,3	373,6	— 2,3
28	99,14	371,4	373,5	— 2,1
37	99,14	371,3	373,5	— 2,2

Betrachtet man die Zahlen dieser Tabellen, so erkennt man, dass der Unterschied zwischen der Spannkraft des Wasserdampfes in Luft (bei ungefähr 360 mm Druck derselben) und derjenigen im Vacuum sehr gering ist. Dass kleine negative Werte von Δ vorkommen, kann uns nicht wundern; sie können durch Beobachtungsfehler, die bei so hohen Temperaturen schwer vollständig zu eliminieren sind oder durch einen etwaigen Verflüssigungsverzug bedingt sein. Ein solcher fand höchst wahrscheinlich bei den Beobachtungen am 9. Februar (Tab. III) statt, da die Spannkraft des Wasserdampfes in Luft anfangs um 7,9 mm grösser war als im Vacuum. Wüllner und Andere haben sogar, wie wir sahen, eine Erhöhung der Spannkraft eines reinen gesättigten Dampfes bei seiner Compression wahrgenommen. Es ist deshalb sehr wohl möglich, dass auch hier, wo es sich um ein Gemisch handelt, bei welchen bekanntlich diese anomalen Erscheinungen mit viel grösserer Leichtigkeit auftreten, ein Verflüssigungsverzug stattgefunden habe, um so mehr als auch dieses Gemisch anfangs comprimiert wurde. Die Spannkraft des Dampfes in Luft blieb jedoch nicht constant, sondern nahm stetig ab; nach Verlauf einer Stunde war sie derjenigen im Vacuum fast gleich und erlitt alsdann keine merklichen Aenderungen mehr. Auch Tab. IV zeigt eine Abnahme der Spannkraft, und zwar wieder bis zu fast demselben Wert $\Delta = -0{,}5$ mm, wie im vorigen Falle. Der Gang der Zahlen ist demjenigen in Tab. III vollkommen analog. Anfangs war ich geneigt, diese grössere Spannkraft des Wasserdampfes in Luft einer etwaigen Ungleichheit in der Verteilung der Temperatur zuzuschreiben; doch gerade bei den Beobachtungen

mit Aethyl-Alkohol konnte ich einen merklichen Unterschied in der Temperatur nicht wahrnehmen. Das Thermometer oben zeigte fast genau dieselbe Temperatur, wie dasjenige in der Mitte des Cylinders; deshalb muss ich diese grössere Spannkraft auf eine Uebersättigung des Dampfraumes zurückführen.

Wenn diese anomale Erscheinung vorbei ist, bleiben die Werte von Δ sehr constant; [1] auf die Bedeutung dieses Umstandes habe ich schon früher hingewiesen. Auch die Werte von Δ welche verschiedenen Tabellen angehören und derselben Temperatur entsprechen, stimmen im allgemeinen recht gut überein.[2]

Für solche Beobachtungen nach der Hoffmannschen Methode erweist sich das Methyl-Alkohol als eine ungeeignete Flüssigkeit, da beim Sieden derselben die Verteilung der Temperaturen nicht sehr regelmässig ist. Das obere Thermometer zeigt eine niedrigere Temperatur als das andere, was zuweilen ganz beträchtliche Correctionen erfordert, und die Beobachtungen selber etwas unsicher macht. Ich lege jedoch kein besonderes Gewicht auf die einzelnen Werte von Δ; wesentlich ist nur, dass Δ in allen Fällen, wenn es seine Constanz erreicht hat, bis zu 100° hinauf sehr klein ist; folglich ist das Daltonsche Gesetz für Wasserdampf mit befriedigender Annäherung als richtig anzusehen.

Ich hatte nach den Beobachtungsresultaten Regnault's erwartet, dass diese Grösse Δ für Wasserdampf bei 100° einen viel beträchtlicheren Wert erreichen würde. Auch für Aetherdampf fand ich bei 63°,5, wo also sein Druck ungefähr gleich $2^1/_2$ Atm. war, wider Erwarten kleine Abweichungen vom Dalton'schen Gesetz,[3] wie sich aus den gleich zu beschreibenden Versuchen ergeben wird.

Es muss hier bemerkt werden, dass im allgemeinen die Spannkraft des gesättigten Dampfes einer Flüssigkeit in einem Gas wegen der Leichtigkeit, mit welcher bei einem solchen Gemisch ein Verflüssigungsverzug eintreten kann, eine ziemlich unbestimmte Grösse ist. Wüllner meint sogar, dass für reine Dämpfe eine Maximalspannung in dem bisher angenommenen Sinne nicht existiert; für die Spannkraft eines Dampfes in einem Gase muss dies in noch viel höherem Grade der Fall sein. Vielleicht ist hierdurch auch die Unbeständigkeit in den Werten von Δ teilweise zu erklären; denn wenn, was sehr wahrscheinlich ist, die Behauptung Wüllner's der Wirklichkeit

---

[1] Man sehe z. B. Tab. IV: Um $10^h\,5^m$ war $\Delta = -0{,}7$, eine Stunde später $= -0{,}5$.

[2] Vgl. z. B. die letzten Zahlen der Tab. III u. IV.

[3] Diese Beobachtungen wurden nach einer anderen Methode ausgeführt, wo für constante Temperaturen besser gesorgt war.

entspricht, so ist an der Veränderlichkeit der Spannkraft des Dampfes in Luft nichts auffallendes mehr.

Die Resultate meiner Beobachtungen mit Wasserdampf kann man also kurz in folgende Sätze zusammenfassen:

1. Die Spannkraft des Wasserdampfes in Luft unterscheidet sich von derjenigen im Vacuum auch bei hohen Temperaturen bis zu 100° nur sehr wenig. Folglich kann das Dalton'sche Gesetz für Wasserdampf innerhalb dieser Grenzen fast ohne Einschränkung als richtig angenommen werden.

2. Die Absorption des Wasserdampfes durch die Gefässwände hat in langen und engen Gefässen, wo der Dampf nur langsam durch die Luft durchdiffundieren kann, eine ganz beträchtliche Verminderung von dessen Spannkraft zur Folge. Die Regnault'sche Erklärung für das von ihm beobachtete, vom Dalton'schen Gesetz abweichende Verhalten von Dämpfen ist teilweise richtig.[1]

Versuche mit Aethyl-Aether.

Da es bei den Versuchen mit Aethyl-Aether, dessen Spannkraft sehr gross ist, auf die Constanz und genaue Kenntniss der Temperatur wesentlich ankommt, konnte ich die frühere Differentialmethode nicht mehr gut anwenden. Deshalb entschloss ich mich, zu der früher beschriebenen Methode zurückzukehren, die bei den ersten mit Wasser angestellten Versuchen angewandt worden war. Damals war zur Messung der Spannkraft ein gewöhnliches offenes Manometer benutzt worden (s. Fig. 2); hier musste ich jedoch wegen der beträchtlichen Grösse der zu messenden Drucke ein mit trockener Luft gefülltes geschlossenes Manometer anwenden. Die Angaben eines solchen können ohne Schwierigkeit in gewöhnlichen Atmosphären ausgedrückt werden, da nach den Beobachtungen Regnault's,[2] und insbesondere nach den neueren Versuchen Amagats[3] für die wegen der Ungenauigkeit des Boyle-Mariotte'schen Gesetzes notwendigen Correctionen alle erforderlichen Data bekannt sind.

Die Versuchsanordnung ergiebt sich aus Fig. 7. Das Versuchsrohr A B hatte dieselbe Gestalt wie bei den zuletzt beschriebenen Experimenten mit Wasserdampf (zweite und dritte Beobachtungsreihe); nur war der rechte Schenkel, um in den Kessel gut hineinzupassen, viel kürzer (Gesamtlänge:

---

[1] Es mag hier noch bemerkt werden, dass während der Dauer der Beobachtungen der Versuchsapparat mehrmals aus dem Glascylinder herausgenommen und zum Beobachten wieder eingesetzt wurde. — Die Aenderung des Capillarfehlers mit der Temperatur ist nicht berücksichtigt, da diese Correction zu unsicher ist. Offenbar handelt es sich dabei aber nur um eine ganz unbedeutende Grösse.

[2] Mém. de l'Acad. des Sciences XXI, p. 419.

[3] C. R. 99 (1884), p. 1153.

18 cm). Der erweiterte Teil dieses Schenkels hatte einen inneren Durchmesser von 3,06 cm., und eine Höhe von ungefähr $5^1/_2$ cm.; auch hier war also eine rasche Diffusion möglich, wodurch der störende Einfluss der Gefässwände möglichst beseitigt war. Der linke Schenkel war ungefähr 1 Meter lang, und hatte einen inneren Durchmesser von 2,3 mm. Mittels der an ihm angebrachten Millimeterteilung wurde dieser Schenkel vor dem Gebrauch des Apparates sorgfältig calibriert, um aus dem gemessenen Volumen der in diesem Schenkel durch Quecksilber abgesperrten Luft den Druck genau berechnen zu können. Der Schenkel B B diente also als Manometerrohr. Rechts über dem Quecksilber befand sich Aether, respective Aetherdampf und Luft; die Aethersäule hatte eine sehr kleine Höhe von blos 2 mm. Der rechte Schenkel mit der zu untersuchenden Flüssigkeit befand sich vollständig im Innern des früher beschriebenen Kessels K. Der lange Schenkel B B ragte, von dem Korke k getragen, aus dem Kessel heraus, und war in seinem oberen Teil von einem cylindrischen, mittels eines Stativs festgehaltenen Glasmantel C C umschlossen. Das durch die Korke k′ gehende Rohr D führte einen Wasserstrom in diesen Mantel ein; durch ein anderes Rohr E floss das Wasser wieder aus. Statt am Rohre E in b direkt einen Schlauch anzusetzen, wurde zuerst ein Trichter F angebracht, um die Menge des ausfliessenden Wassers beobachten und durch Drehung eines Hahnes die Stärke des Stromes regulieren zu können. Es wurde nun immer ein starker Wasserstrom angewendet, damit das Wasser im Cylindermantel sich rasch erneuern liess, und so eine constante Temperatur in der ganzen Luftsäule des Manometers hergestellt werden konnte. Ein Doppelschirm M M schützte letzteres vor der Wärme des Kessels. Die Temperatur des Dampfes der im Kessel siedenden Flüssigkeit wurde mit Hülfe des Greiner'schen Normalthermometers gemessen, dessen Reservoir möglichst nahe bei V sich befand; das Baudin'sche Thermometer T′ befand sich im cylindrischen Mantel C; t und t′ bezeichnen Hülfsthermometer, welche zur Bestimmung der mittleren Temperatur des herausragenden Fadens des Thermometers T dienen sollten. Obgleich das Reservoir von T in nächster Nähe von V war, habe ich mich doch noch durch einen besonderen Versuch überzeugt, dass die Temperatur in verschiedenen Tiefen dieselbe war, was auch anzunehmen war, da Kessel von der beschriebenen Form sogar zur Vergleichung von Thermometern benutzt werden. Nach sorgfältigem Reinigen und Austrocknen wurde der Apparat mit Quecksilber gefüllt und zunächst der Capillarfehler des engeren Rohres bestimmt, dann der lange Schenkel mit trockener Luft gefüllt und die Spitze zugeschmolzen. Um die Menge der im Manometer abgesperrten Luft genau bestimmen zu können, wurde der andere Schenkel in Verbindung mit einem offenen Luftmanometer und einer Luftpumpe gesetzt, ganz wie bei der ersten Beobachtungsreihe mit Wasserdampf nach der zweiten Methode (vgl. auch

Fig. 5). Diese Bestimmungen wurden bei sehr niedriger Zimmertemperatur (ungefähr + 1° C.) ausgeführt. Nachdem die Constante des Luftmanometers bestimmt war, wurde eine gewisse Menge Aethyl-Aether in den rechten Schenkel des Versuchsrohres überdestilliert, und die Spitze h alsdann zugeschmolzen. Der benutzte, über Natrium destillierte Aethyl-Aether war von C. A. F. Kahlbaum in Berlin bezogen.

Der Druck der rechts über dem Quecksilber befindlichen Luft wurde aus Beobachtungen bei niedriger Temperatur ermittelt. Zu diesem Zweck wurde das ein Gemenge von Aether und Luft enthaltende Gefäss V in schmelzendes Eis gesteckt und der Gesamtdruck des Aetherdampfes und der Luft beobachtet; um diesen Druck zu erhalten, brauchte man zu demjenigen im Manometer nur den Druck der Quecksilbersäule im Versuchsapparat hinzuzufügen und die Capillar- und Temperatur-Correctionen zu berücksichtigen. Durch Abzug der Spannkraft des Aetherdampfes von diesem Gesamtdruck ergab sich der gesuchte Druck der Luft im Versuchsapparat. Die hierbei gemachte Voraussetzung, dass bei 0° die Spannkraft des Aethers im Vacuum gleich derjenigen in Luft sei, ist in der That zulässig, da Regnault selbst mit sehr grossen Volumina bei niedrigen Temperaturen ganz kleine Abweichungen im Verhalten des Aetherdampfes zum Dalton'schen Gesetze gefunden hat. Dass unsere Annahme richtig ist, kann man auch daraus schliessen, dass die Werte von Δ bei 0° und bei 63,5° bei meinen Beobachtungen sich nur um 3 mm von einander unterscheiden. Ist nun Δ bei 63,5° in Wirklichkeit so klein, so muss es bei 0° ganz verschwindend sein, jedenfalls noch kleiner als Regnault gefunden hat.

Will man jedoch für 0° die Annahme $\Delta = 0$ nicht machen, so kann man die mitgeteilten Zahlen gewissermassen als die Differenz $\Delta^t - \Delta^0$ auffassen.

Die zur Bestimmung des Luftdruckes gemachten Versuche wurden nach den Beobachtungen bei höheren Temperaturen angestellt. Aus sechs an verschiedenen Tagen gemachten Bestimmungen ergab sich für den Druck der über dem Aether befindlichen Luft bei 0°

$$p_0 = 547 \text{ mm},$$

das entsprechende Volumen war

$$v_0 = 25{,}4 \text{ ccm}$$

Die Höhe der über dem Aether befindlichen Luftsäule betrug also ungefähr $3^1/_2$ cm.

Alle Aenderungen im Volumen v_0, die jedoch immer sehr klein waren, konnten aus der Einstellung des Quecksilbermeniscus im engen Rohr, mit Berücksichtigung aller Temperaturcorrectionen (Ausdehnung des Gefässes, Quecksilbers, Aethers) genau bestimmt werden. Daraus berechnete sich der

Partialdruck der Luft, wobei stets angenommen wurde, dass derselbe von dem etwa vorhandenen Dampfe unabhängig sei. Um den Gesamtdruck des Aetherdampfes und der Luft zu kennen, musste zu dem am Manometer abgelesenen Druck derjenige der Quecksilbersäule im Apparat hinzugefügt werden. Den unteren Meniscus, der sich im Kessel befand, konnte man nicht direkt beobachten, wohl aber aus der Stellung des oberen Meniscus seine Lage berechnen. Jedenfalls waren die Verschiebungen des unteren Quecksilberniveaus sehr gering, da das Rohr an dieser Stelle einen sehr grossen Querschnitt hatte.[1] Zog man vom beobachteten Gesamtdruck den Druck der Luft ab, so fand man unmittelbar die Spannkraft des Aetherdampfes in Luft, und durch Vergleichung dieser mit der bekannten Spannkraft im Vacuum die gesuchte Abweichung Δ.

Da bei diesen Versuchen das Luft-, respective Dampfvolumen beim Erwärmen sich allmählich vergrösserte und nachher keine plötzliche Verminderung desselben eintreten konnte, wie bei früheren Experimenten, so war eine Uebersättigung des Dampfraumes, resp. ein Verflüssigungsverzug nicht zu erwarten.

In nachstehenden Tabellen bedeuten :

z die Zeit
t die Temperatur des Aetherdampfes
p_g den beobachteten Gesamtdruck von Luft und Aetherdampf
p den Druck der Luft allein.
e′ die Spannkraft des Aetherdampfes in Luft
e diejenige im Vacuum
Δ die Differenz beider, also = e — e′.

Tabelle I (28. Februar 1889).

Siedende Flüssigkeit : Methyl-Alkohol. — Anfang des Siedens : 10 h 5 m.

z	t	p_g	p	e′	e	Δ
10h 9m	63°,34	2535mm	627mm	1908mm	1905mm	— 3mm
15	63,53	2541	628	1913	1915	+ 2
32	63,63	2545	628	1917	1921	4
44	63,63	2547	628	1919	1921	2
56	63,64	2547	628	1919	1921	2
11 3	63,64	2548	628	1920	1921	1

[1] Das Verhältnis der Querschnitte war wie 1 : 0,0055.

Tabelle II (28. Februar).

Siedende Flüssigkeit: Methyl-Alkohol. — Anfang des Siedens: 2 h 34 m.

z	t	pg	p	e′	e	Δ
2 h 45 m	63,50	2539	628	1911	1914	3
57	63,66	2546	—	1918	1923	5
3 12	63,66	2549	—	1921	1923	2
35	63,66	2549	—	1921	1923	2
51	63,68	2549	—	1921	1924	3
4 0	63,69	2549	—	1921	1924	3

Tabelle III (2. März).

Siedende Flüssigkeit: Aethyl-Alkohol.

z	t	pg	p	e′	e	Δ
10 h 50 m	77,86	3486	647	2839	2857	18
56	77,85	3488	—	2841	2856	15
11 0	77,85	3486	—	2839	2856	17
17	77,87	3488	—	2841	2857	16
31	77,89	3489	—	2842	2859	17
43	77,90	3489	—	2842	2860	18

Tabelle IV (4. März).

Siedende Flüssigkeit: Aethyl-Alkohol. — Anfang des Siedens: 8 h 49 m.

z	t	pg	p	e′	e	Δ
8 h 53 m	77,96	3492	647	2845	2864	19
9 0	78,01	3500	—	2853	2868	15
12	78,02	3501	—	2854	2869	15
31	78,03	3502	—	2855	2870	15
46	78,04	3503	—	2856	2870	14
10 1	78,04	3502	—	2855	2870	15

Tabelle V (4. März).

Siedende Flüssigkeit: Aethyl-Alkohol. — Anfang des Siedens: 2h 30m.

z	t	pg	p	e′	e	Δ
2h 39m	78°,01	3498	647	2851	2868	17
46	78,02	3499	—	2852	2869	17
3 1	78,02	3500	—	2853	2869	16
16	78,03	3501	—	2854	2870	16
31	78,02	3503	—	2856	2869	13
46	78,03	3503	—	2856	2870	14

Tabelle VI (5. März).

Siedende Flüssigkeit: Wasser. — Anfang des Siedens lange vor Beginn der Beobachtungen.

z	t	pg	p	e′	e	Δ
10h 48m	99,72	5537	684	4853	4921	68
57	99,73	5539	—	4855	4922	67
11 1	99,73	5541	—	4857	4922	65
7	99,73	5541	—	4857	4922	65
2 16	99,74	5540	—	4856	4923	67
31	99,74	5542	—	4858	4923	65
46	99,74	5540	—	4856	4923	67
3 1	99,75	5538	—	4854	4925	71
16	99,76	5541	—	4857	4926	69
31	99,77	5542	—	4858	4927	69

Tabelle VII (6. März).

Siedende Flüssigkeit: Wasser. — Anfang des Siedens: $10^h\ 35^m$.

z	t	p_g	p	e′	e	Δ
$10^h\ 40^m$	99,88	5550	684	4866	4939	73
50	99,88	5550	—	4866	4939	73
11 0	99,89	5551	—	4867	4941	74
15	99,89	5553	—	4869	4941	72
30	99,90	5550	—	4866	4942	76
45	99,90	5551	—	4867	4942	75

Aus vorstehenden Tabellen erkennt man, dass auch für Aethyl-Aether die Abweichungen vom Dalton'schen Gesetz verhältnismässig klein ausfallen, für niedrige Temperaturen jedenfalls bedeutend kleiner, als bei Regnault; denn noch bei 78° beträgt Δ nur 16 mm. Da bei diesen Versuchen der störende Einfluss der Absorption des Dampfes an den Wänden ganz minimal war, so muss ich die auffallend grossen Werte der von Regnault beobachteten Abweichungen bei Aetherdampf dem Einfluss der Gefässwände, resp. der Diffusionsverzögerung zuschreiben. Wenn auch der absolute Wert von Δ bei 100° sehr gross ist, so ist doch die procentische Abweichung immer noch sehr gering. Stellt man die mittleren Werte, welche sich aus diesen Tabellen ergeben, zusammen, so erhält man folgende Zahlen:

t	p	e	Δ	$100\ \frac{\Delta}{e}$
63,63	628	1920	2,6	0,1 %
77,97	647	2865	15,9	0,6
99,80	684	4930	69,7	1,4

Die letzte Columne beweist in der That, dass die Abweichungen vom Dalton'schen Gesetz verhältnismässig sehr gering sind. Obwohl nämlich diese Versuche mit grosser Sorgfalt ausgeführt wurden, kann der wahrscheinliche Fehler in den absoluten Werten von Δ immer einige Millimeter ausmachen, da die zu messenden Grössen relativ sehr klein sind. Aber auch hier spielen

die einzelnen Werte keine Rolle. Die Hauptsache ist, dass die erwähnten Abweichungen auch für Aethyl-Aether bis zu 100° hinauf 1% kaum übersteigen.[1]

Die obigen Tabellen zeigen ferner, dass die Spannkraft e' des Aetherdampfes in Luft fast unmittelbar nach dem Anfang des Siedens erreicht wurde, und dann fast völlig unverändert blieb, wie dies besonders aus Tabelle VI hervorgeht, wo die Beobachtungen sich über einen Zeitraum von fast 5 Stunden erstreckten.

Auch die verschiedenen Tabellen angehörenden Werte von Δ, welche sich auf gleiche Temperaturen beziehen, sind fast genau gleich. Wir haben uns also noch einmal überzeugt, dass man bei Anwendung weiter und niedriger Gefässe wirklich sehr constante und von der Zeit unabhängige Resultate erzielt.

Versuche mit Chloräthyl.

Die Versuche mit Cloräthyl wurden ebenso ausgeführt wie die mit Aethyl-Aether, nur hatte das Versuchsrohr etwas andere Dimensionen (Fig. 8). Der lange Schenkel hatte eine Länge von ungefähr 140 cm, sein innerer Durchmesser betrug 1,6 mm. Der kurze Schenkel mass 32 cm; sein erweiterter Teil B hatte eine Höhe von 8 cm, und einen inneren Durchmesser von 11,8 mm.

Da die Höhe der Luftsäule bei diesen Beobachtungen grösser war als bei denjenigen mit Aetherdampf, so musste die Diffusion etwas langsamer vor sich gehen. Dies bestätigte sich auch, wie wir aus den Tabellen ersehen werden.

---

[1] Um aus dem beobachteten Volumen der Luft im Manometer den entsprechenden Druck zu berechnen, musste wegen der Ungenauigkeit des Boyle-Mariotte'schen Gesetzes noch eine Correction eingeführt werden. Für die Beobachtungen bei siedendem Methyl-Alkohol, wo der Druck nicht sehr gross war, habe ich dazu die Regnault'sche Interpolationsformel (siehe p. 70) benutzt; für höhere Drucke aber ausserdem die speciell für solche bestimmten Correctionen Amagat's (siehe p. 70). Aus den Beobachtungen Amagat's wurde eine Interpolationsformel abgeleitet*, und für höhere Drucke eine Correctionsgrösse angebracht gleich dem arithmetischen Mittel aus der Regnault'schen und der Amagat's. Der Unterschied zwischen beiden beträgt bei den Beobachtungen mit Aether bei 100° übrigens nur 8 mm. (Beide Correctionen entsprechen eigentlich nicht denselben Temperaturen.)

Correctionen für die Compression des Manometergefässes, sowie auch für die Spannkraft des Quecksilberdampfes (bei 100° —0,7 mm) wurden nicht berücksichtigt, da dieselben von verschwindendem Einfluss sind.

* $pv = 1 - A\,(p - 0{,}76) + B\,(p - 0{,}76)^2$

Log. A = 4,74076

Log. B = $\bar{6}$,2710.

Das benutzte, von Kahlbaum bezogene Chloräthyl wurde vor dem Gebrauch noch einmal abdestilliert. Die Höhe der Chloräthylsäule im Apparate betrug 7 mm.

Für den Druck der Luft im rechten Schenkel des Apparates bei 0° ergab sich aus 19 gut übereinstimmenden Beobachtungen, die teilweise an verschiedenen Tagen ausgeführt waren, der Wert

$$p_o = 332{,}2 \text{ mm}$$

für das entsprechende Volumen

$$v_o = 5{,}20 \text{ ccm}.$$

Tabelle I (25. Mai 1889).

Siedende Flüssigkeit: Aethyl-Alkohol. — Anfang des Siedens 2h 25m.

z	t	pg	p	e′	e	Δ
2h 30m	77°,49	5452 mm	324 mm	5128 mm	5290 mm	162 mm
55	77,51	5535	—	5211	5293	82
3 0	77,51	5539	—	5215	5293	78
9	77,52	5544	—	5220	5294	74
23	77,51	5550	—	5226	5293	67
30	77,51	5551	—	5227	5293	66
43	77,50	5555	—	5231	5292	61

Tabelle II (25. Mai).

Siedende Flüssigkeit: Aethyl-Alkokol. — Anfang des Siedens: 4h 30m

z	t	pg	p	e′	e	Δ
4h 40m	77°,49	5527	324	5203	5290	87
52	77,49	5554	—	5230	5290	60
5 7	77,51	5557	—	5233	5293	60
15	77,50	5558	—	5234	5292	58

Tabelle III (27. Mai).

Siedende Flüssigkeit: Aethyl-Alkohol. — Anfang des Siedens: 2 h 25 m.

z	t	pg	p	e′	e	Δ
2 h 50 m	77,66	5573	324	5249	5312	63
3 0′	77,67	5579	—	5255	5313	58
18	77,66	5583	—	5259	5312	53
40	77,66	5586	—	5262	5312	50
50	77,66	5588	—	5264	5312	48
4 5	77,65	5589	—	5265	5311	46

Tabelle IV (27. Mai).

Siedende Flüssigkeit: Aethyl-Alkohol. — Anfang des Siedens 5 h 5 m.

z	t	pg	p	e′	e	Δ
5 h 30 m	77,66	5585	324	5261	5312	51
45	77,66	5590	—	5266	5312	46
6 0	77,66	5596	—	5272	5312	40

Tabelle V (31. Mai).

Siedende Flüssigkeit: Wasser. — Anfang des Siedens: 2 h 50 m.

z	t	pg	p	e′	e	Δ
3 h 5 m	100,47	8824	340	8484	8808	324
— 20	100,46	8887	—	8547	8806	259
— 45	100,46	8894	—	8554	8806	252
4 0	100,45	8903	—	8563	8804	241
15	100,46	8906	—	8566	8806	240
45	100,46	8913	—	8573	8806	233
5 15	100,45	8919	—	8579	8804	225
40	100,45	8923	—	8583	8804	221
6 0	100,46	8925	—	8585	8806	221

Tabelle VI (1. Juni).

Siedende Flüssigkeit: Wasser. — Anfang des Siedens: 2 h 30 m.

z	t	pg	p	e′	e	Δ
3 h 0 m	100,55	8913	340	8573	8823	250
15	100,55	8927	—	8587	8823	236
30	100,55	8937	—	8597	8823	226
45	100,55	8937	—	8597	8823	226
4 0	100,54	8943	—	8603	8821	218
20	100,54	8945	—	8605	8821	216
45	100,54	8947	—	8607	8821	214
5 15	100,54	8953	—	8613	8821	208
40	100,54	8957	—	8617	8821	204

Tabelle VII (5. Juni).

Siedende Flüssigkeit: Methyl-Alkohol. — Anfang des Siedens: 2 h 50 m.

z	t	pg	p	e′	e	Δ
3 h 5 m	63,43	4023	316	3707	3724	17
20	63,43	4036	—	3720	3724	4
35	63,47	4041	—	3725	3728	3
4 0	63,52	4046	—	3730	3732	2
20	63,52	4048	—	3732	3732	0
35	63,52	4048	—	3732	3732	0
50	63,52	4048	—	3732	3732	0
5 5	63,52	4048	—	3732	3732	0

Tabelle VIII (6. Juni).

Siedende Flüssigkeit: Methyl-Alkohol. — Anfang des Siedens: 2h 20m.

z	t′	pg	p	e′	e	Δ
2h 25m	63°,58	4013	316	3697	3739	42
37	63,63	4049	—	3733	3743	10
50	63,57	4049	—	3733	3738	5
3 10	63,56	4051	—	3735	3737	2
40	63,58	4054	—	3738	3739	1
58	63,62	4056	—	3740	3742	2
4 20	63,59	4055	—	3739	3740	1
38	63,62	4056	—	3740	3742	2
0	63,61	4057	—	3741	3741	0

Die Spannkraft des Chloräthyldampfes in Luft ist also im allgemeinen zwar kleiner als diejenige im Vacuum; die procentischen Abweichungen vom Dalton'schen Gesetz sind aber auch hier sehr gering. Mit steigender Temperatur nimmt Δ zu; constantere Werte für diese Grösse ergeben sich erst geraume Zeit nach Herstellung der constanten Temperatur, was wegen der langsameren Diffusion des Dampfes zu erwarten war. Auf die einzelnen Werte von Δ in den vorstehenden Tabellen kann man sich nicht besonders verlassen, da das benutzte Manometerrohr sich leider für feine Messungen als ungenügend erwiesen hat. Deshalb gebe ich der folgenden Zusammenstellung die oberen Grenzen von $100 \frac{\Delta}{e}$. Die wirklichen Werte der Abweichungen vom Dalton'schen Gesetz sind wahrscheinlich noch viel geringer.

t	p	$100 \frac{\Delta}{e}$
63°,6	316	1,4 %
77,5	324	1,6
100,5	340	2,6

Noch bei 100° beträgt also die Ungenauigkeit des Dalton'schen Gesetzes für gesättigte Dämpfe von Chloräthyl kaum 2%. Auch bei diesen Beobachtungen konnte kein Verflüssigungsverzug stattfinden, wohl aber, wie bei den letzten Beobachtungen mit Aether, ein Siedeverzug, der eine Verkleinerung der Spannkraft des gesättigten Dampfes zur Folge haben könnte.[1]

Versuche über die kritische Temperatur von Gemischen.

Im Anschluss an vorstehende Untersuchungen über die Spannkraft des gesättigten Dampfes einer Flüssigkeit in einem mit Luft erfüllten Raum habe ich auch eine Reihe von Beobachtungen über die kritische Temperatur von Gemischen angestellt.

Zur Bestimmung der kritischen Temperatur von Flüssigkeiten wurde die gewöhnliche optische Methode angewandt. Die zu untersuchende Flüssigkeit wurde in kleinen zugeschmolzenen Röhrchen erwärmt, bis der Meniscus (die Trennungsfläche zwischen Dampf und Flüssigkeit) gänzlich verschwunden war, und das ganze Röhrchen mit einer homogenen Masse erfüllt zu sein schien. Alsdann liess man die Temperatur allmählich sinken und beobachtete das Wiedererscheinen des Meniscus, resp. eigentümliche Nebelbildungen im Röhrchen; die dieser Erscheinung entsprechende Temperatur ist die kritische Temperatur der betreffenden Substanz. Das Wiedereintreten des Meniscus lässt sich sehr scharf beobachten, da der Nebel sich ganz plötzlich bildet; vorher bleibt der Inhalt des Röhrchens ganz homogen. Bei langsamem Erwärmen dagegen verhält sich die Sache anders: Auch bei Temperaturen über der kritischen ist der Meniscus immer noch sichtbar und verschwindet gänzlich erst bei Temperaturen, die um einige Grade höher stehen als die kritische.

Die Hauptschwierigkeit bei solchen Untersuchungen von Flüssigkeiten mit sehr hoher kritischer Temperatur besteht in dem Regulieren, resp. Constanthalten der Temperatur. Um dies möglichst zu erreichen, wurde ein Luftbad benutzt, das sich im wesentlichen nicht von demjenigen unterscheidet, welches Nadeschdin[2] bei seinen Untersuchungen über die kritische Temperatur verschiedener Ester fetter Säuren angewandt hat; nur war in dem von mir benutzten ein Doppelrührer angebracht, um die Luftschichten in demselben ordentlich zu mischen.

Das erwähnte Luftbad bestand aus vier ineinander passender Kasten aus Eisenblech AA, BB, CC, DD (Fig. 9), welche sich an keiner Stelle berührten und unten und an den Seiten durch kleine Glasstäbe a, resp. b in ihrer

---

[1] Die Compressibilität auch dieses Apparates war so klein, dass sie bei der Berechnung vernachlässigt werden konnte.

[2] Exner's Repertorium XXIII (1887), p. 617.

gegenseitigen Lage gehalten wurden. So konnten nötigenfalls alle vier Kasten leicht auseinander genommen werden. Jeder Kasten hatte ausserdem einen leicht abzunehmenden Deckel N. Zwischen A und B, ebenso zwischen B und C betrug der Abstand $1^1/_2$ cm, zwischen C und D dagegen 3 cm. An jedem Kasten standen sich zwei Fenster F (Höhe 12 cm, Breite 5 cm) gegenüber; bei den zwei innersten Kasten waren sie aus Glas, bei den beiden äusseren aus dünnem Glimmer. Der ganze Apparat wurde durch einen grossen 21-Brenner von unten erwärmt; die fünf übrigen Flächen des äusseren Kastens waren mit Asbestplatten bedeckt, um den Apparat leichter auf hohe Temperaturen bringen zu können.

In der Mitte des inneren Kastens befand sich das Versuchsröhrchen K, welches ungefähr zum dritten Teil mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt war. Seine Gestalt ist aus Fig. 10 erkennbar. Die benutzten Röhrchen hatten eine Länge von 8, höchstens 12 cm, einen inneren Durchmesser von 4 mm und eine Wanddicke von ungefähr 3 mm. Sie ruhten auf einem langen Eisenstab L mit zwei Ringen PP, in welche sie hineinpassten. Die Projection eines solchen Ringes sieht man in Q; der untere Ring war enger als der obere.

Jeder der vier Kastendeckel hatte eine Oeffnung, welche mit einem Asbestkork N verschlossen war; durch sämtliche vier Korke hindurch ging der erwähnte Eisenstab L (Fig. 9). Dicht neben dem Versuchsrohr K befand sich ein Thermometer T, welches gleichfalls durch die vier Korke hindurchging. Mittels zweier Hülfsthermometer T' und T'' konnte die mittlere Temperatur des herausragenden Fadens des Thermometers T bestimmt werden. Um im inneren Kasten eine möglichst constante Temperatur zu erzielen, waren auf einer Axe R zwei leicht schraubenförmig gewundene, senkrecht zueinander stehende Flügel MM von $15{,}5 \times 2{,}5$ cm angebracht. Am Ende jener Axe befand sich eine Rolle S, welche mit einem Wassermotor in Verbindung stand, der die beiden Flügel M in eine rasche rotierende Bewegung setzen und so eine energische Mischung der Luftschichten im inneren Kasten bewerkstelligen konnte.

Der so beschaffene Apparat erwies sich als sehr zweckmässig; als Beispiel für die erzielten hohen constanten Temperaturen mögen folgende Zahlen dienen.

z	4 h 4 $^1/_2$ m	4 h 10 $^1/_2$ m	4 h 18 $^1/_2$ m	4 h 25 m	4 h 36 m
t	229°,1	228°,5	228°,3	228°,1	228°,0

Durch passende Regulierung der Gashähne konnte man auch die Temperatur langsam steigen oder sinken lassen, worauf es ja bei diesen Be-

obachtungen eigentlich nur ankommt.[1] Schon Nadeschdin[2] hebt bei seinen Untersuchungen hervor, wie schwer es ist, in verschiedenen Teilen des inneren Kastens gleiche Temperaturen herzustellen; auch bei mir gelang dies trotz des Rührers nicht vollständig; das Thermometer zeigte in verschiedenen Tiefen ungleiche Temperaturen, auch wenn der Rührer in Bewegung war. Doch war der Unterschied nicht sehr gross. Die Zahlenangaben über die kritische Temperatur werden also immer etwas ungenau sein. Um jedoch möglichst verlässliche Resultate zu bekommen, habe ich immer dafür Sorge getragen, dass das Reservoir des Thermometers sich ganz nahe am Versuchsröhrchen befand; die Höhe über dessen unterem Ende betrug meist den dritten Teil, höchstens die Hälfte der ganzen Länge des Röhrchens.[3]

Es wurde eben betont, wie schwer selbst mit dem hier benutzten Apparat, der aus vier Kasten bestand und mit einem Rührer versehen war, constante Temperaturen erzielt werden konnten; deshalb scheinen mir die Versuche de Heens[4] über die kritische Temperatur verschiedener Flüssigkeiten wenig Vertrauen zu verdienen. Das von ihm benutzte Luftbad hatte einen einfachen Boden; nur die Seiten desselben waren dreiwändig;[5] von einem Rührer war keine Rede. In der That weichen auch die von de Heen gefundenen Zahlen für kritische Temperaturen von den von anderen Experimentatoren bestimmten ganz erheblich ab, wie aus folgenden Zahlen deutlich hervorgeht:

	Kritische Temperatur	Beobachter
Methyl-Alkohol	263,0	de Heen
	232,0	Hannay
	233,3	Nadeschdin
Aethyl-Alkohol	251,5	de Heen
	234,6	Hannay
	234,3	Sajontchewsky

[1] Wenn man die Flamme abdreht, so steigt die Temperatur im innersten Kasten noch einige Minuten, ein Beweis dafür, dass die Wärme sehr langsam durchdringt; es ist dies auch sehr erwünscht, denn dadurch müssen die Temperaturschwankungen verhältnismässig gering sein.

[2] Exner's Repertorium XXIII (1887), p. 621.

[3] Pawlewski benutzte bei seinen Untersuchungen über kritische Temperaturen ein Luftbad aus drei Kasten. Es hatte auch keinen Rührer; der Raum zwischen den Kasten war mit Asbest ausgefüllt. Das Reservoir des Thermometers war auf derselben Höhe wie das untere Ende des Versuchsrohres. Pawlewski beobachtete ebenfalls den Moment der Nebelbildung.

[4] Essai de physique comparée. Bruxelles 1883, p. 95.

[5] Siehe die Figur in de Heen's Originalabhandlung.

	Kritische Temperatur	Beobachter
Propyl-Alkohol	261,0	de Heen
	254,2	Nadeschdin
Isopropyl-Alkohol	238,0	de Heen
	234,0	Nadeschdin

u. s. w.

Die von mir benutzten zwei Thermometer waren von Geissler in Bonn verfertigt und in Fünftel-, resp. in halbe Grade geteilt. Nach Schluss aller Beobachtungen wurden beide von der Physikalisch-technischen Reichsanstalt, welche die Ausführung aller dieser Bestimmungen mit dem grössten Entgegenkommen übernommen hatte, abermals geprüft. Die neuen Correctionen wichen von den früheren nicht wesentlich ab; der grösste Unterschied betrug nur 0,6° C., eine bei hohen Temperaturen ganz unbedeutende Grösse. Die von mir zur Reduction der Thermometerablesungen eingeführten Correctionen waren gleich dem arithmetischen Mittel aus denen, welche mir von der Reichsanstalt vor und nach den gesamten Beobachtungen mitgeteilt worden waren.

Die untersuchten Gemische bestanden aus Aethyl-Aether und Aceton, ferner Aethyl-Aether und Schwefelkohlenstoff. Diese Flüssigkeiten waren von Kahlbaum aus Berlin bezogen; der Aethyl-Aether war über Natrium destilliert worden. Zunächst wurden nun die kritischen Temperaturen der reinen Flüssigkeiten bestimmt.

Bestimmung der kritischen Temperatur des Aethyl-Aethers.

Der zu den ersten Versuchen verwendete Aether war im Winter 1888/89 bezogen; der später (Sommer 1889) gelieferte zeigte eine etwas verschiedene kritische Temperatur, wie wir sehen werden. Das Versuchsrohr wurde zuerst ganz mit Aether gefüllt, dann ein Teil des Aethers ausgekocht, um die Luft aus dem Röhrchen herauszutreiben. War die nötige Menge Flüssigkeit auf diese Weise entfernt, so wurde das Röhrchen zugeschmolzen und in das Luftbad hineingebracht. Erwärmte man nun dasselbe langsam in der Nähe des kritischen Punktes, so sah man zuerst die Flüssigkeit sich stark ausdehnen und anscheinend stark sieden. Die Trennungsfläche zwischen Dampf und Flüssigkeit änderte dabei ihre Gestalt; sie wurde immer flacher, und hatte bei der kritischen Temperatur ganz das Aussehen einer Ebene. Liess man die Temperatur noch etwas steigen, so blieb der Meniscus immer sichtbar, und zwar als ein Streifen, der sich bald auflöste und nur eine Art Blase zurückliess; auch letztere verschwand jedoch rasch. Nun schien das Röhrchen mit einer homogenen Masse erfüllt zu sein; in der Nähe des kritischen

Punktes konnte man auch immer die bekannten eigentümlichen Schlieren erkennen. Ob dieses allmählige Verschwinden des Meniscus bei Temperaturen, welche höher sind als die kritische, auf ein etwaiges Vorhandensein von Flüssigkeit hindeutet, mag dahingestellt bleiben. Nach Cailletet,[1] soll dieselbe wirklich vorhanden sein.

Wenn man das Rohr sich langsam abkühlen liess, schien der Inhalt des Röhrchens ganz homogen zu bleiben bis zum Moment der Nebelbildung, resp. der Wiedererscheinung des Meniscus. Um bei diesen Bestimmungen gute Resultate zu erhalten, musste besonders dafür gesorgt werden, dass die Temperatur ganz langsam sank, sonst ergaben sich viel zu kleine Werte für die kritische Temperatur. Gewöhnlich wurde die betreffende Flüssigkeit um einige Grad über diese Temperatur hinaus erhitzt; wenn dann die Homogeneität im Rohr erreicht war, liess ich die Temperatur langsam sinken.

Die so ausgeführten Versuche ergaben folgende Werte für die kritische Temperatur des von mir benutzten Aethyl-Aethers (beobachtet am 28. Juni):

190°,8 C.	190°,9 C.
190°,8	191°,1
190°,4	

Die mittlere kritische Temperatur des Aethyl-Aethers ist also 190°,8 C.

Nachdem diese bestimmt war, wollte ich noch untersuchen, ob ein Zusatz von Luft die kritische Temperatur in merklicher Weise ändern könne. Zu diesem Zweck öffnete ich das Röhrchen wieder, setzte es in schmelzendes Eis, um die Spannkraft des Aetherdampfes zu vermindern und eine gewisse Menge Luft eintreten zu lassen. Dann wurde nach Ablesung des Barometerstandes das Röhrchen wieder zugeschmolzen. Aus dem Drucke und dem Volumen wurde die Menge der eingeschlossenen Luft berechnet; auch das Gewicht des Aethers wurde bestimmt. Alle Auswägungen wurden am Schluss der Beobachtungen gemacht.

Bei allen diesen Versuchen ist die Zeit τ angegeben, welche vom Moment des Verschwindens des Meniscus bis zu dessen Wiedererscheinen verfloss. (Je grösser τ, um so vollkommener mussten die beiden Körper in einander diffundiert haben.) Dies geschah, um zu sehen, ob die Dauer der Diffusion von merklichem Einfluss auf die kritische Temperatur sein könne. Dies hatte Andrews[2] auf Grund seiner Beobachtungen mit einem Gemisch von 3,43 Vol. Kohlensäure und 1 Vol. Stickstoff behauptet; die Werte der kritischen Temperatur schwankten zwischen 26° und 14°; die normale wäre = 14°, doch

---

[1] C. R. 108 (1889), p. 1280.

[2] Phil Trans 178 A (1887), p. 45.

wird man diesen Wert nur dann finden, wenn die beiden Gase sich vollständig gemischt haben.

Das Gewicht des Aethers war im Röhrchen = 0,287 gr
Das Gewicht der Luft in demselben = 0,000816 gr
Das Volumen des Röhrchens bei 0° = 1,236 ccm
Der Druck der Luft bei der beobachteten krit. Temperatur ca. = 0,86 Atm.

t_1 bezeichnet die kritische Temperatur, τ die Dauer der Diffusion.

t_1	τ	
190°,3	27 1/2 Min.	beobachtet am 4. Juli.
190,6	21 1/2	
190,3	11 1/2	beobachtet am 5. Juli.
190,9	123	
191,0	10	
189,7	9	

Mittelwert: 190°,5 C.

Die kritische Temperatur des Aethers in Luft war also kaum kleiner als die des reinen Aethers, was ja auch zu erwarten war. Doch beträgt der Unterschied nur 0°,3 C., wahrscheinlich weil der Luftzusatz verhältnismässig sehr klein war. Die Dauer der Diffusion scheint nicht von Einfluss zu sein; einmal wurde die Temperatur zwei Stunden lang über der kritischen gehalten (bei ca. 205° C.). Auch bei den späteren Versuchen scheint t_1 unabhängig von τ zu sein, wohl deswegen, weil die benutzten Röhrchen sehr klein waren, und also die Diffusion in denselben sehr rasch vor sich gehen konnte. Ausserdem war die Temperatur immer sehr hoch, was die Diffusion besonders erleichtern musste; bei diesen letzten Versuchen habe ich z. B. das Röhrchen einmal auf eine Temperatur erwärmt, die noch um 29° über der kritischen Temperatur des Aethers steht.

Setzt man mit Wroblewski die kritische Temperatur der Luft gleich — 140° C., so berechnet sich die Erniedrigung Δt_1 derjenigen des reinen Aethers nach dem Gesetz von Pawlewski folgendermassen:

$$\Delta t_1 = 190{,}°8 - \frac{190{,}8 \,.\, 0{,}287 - 140 \,.\, 0{,}000816}{0{,}288} = 0°{,}9$$

Die beobachtete Erniedrigung war also etwas kleiner.

Eine Reihe von Beobachtungen mit dem im Sommer 1889 bezogenen Aether, welcher zur Herstellung verschiedener Mischungen benutzt worden war, ergaben für dessen kritische Temperatur folgende Werte:

191°,3
192,0
191,2
192,5
} beobachtet am 12. Juli.

Mittelwert : 191°,8.

Mit diesem Wert sind die weiter unten mitzuteilenden Rechnungen durchgeführt.

Folgende Tabelle gibt die von verschiedenen Experimentatoren gefundenen Werte für die kritische Temperatur des Aethyl-Aethers:

Krit. Temperatur	Beobachter
190,0	Sajontchewsky [1]
195,5	Ramsay [1]
195,5	Strauss [1]
192,6	Avenarius [2]
191,8	Galitzine
190,8	

Bestimmung der kritischen Temperatur des Acetons.

Das benutzte Aceton wurde zuerst im Vacuum eines Barometerrohrs luftfrei gemacht und zwar auf folgende Weise: Das Barometerrohr, dessen oberer Teil zu einem Capillarrohr ausgezogen war, wurde in ein langes, mit Quecksilber gefülltes Gefäss eingetaucht; die Spitze des Capillarrohres wurde dann unter Aceton abgebrochen und die Flüssigkeit in dieser Weise in das Barometer eingeführt. Tauchte man nun das Barometer in das Quecksilber ein, bis das Aceton zum Capillarrohre gestiegen war, so entwich die Luft aus dem Rohre. Hierauf wurde die Spitze des Capillars zugeschmolzen, und das ganze Rohr in die Höhe gehoben; dadurch bildete sich über dem Quecksilber ein Vacuum, und das Aceton fing an zu sieden; die dadurch zum Entweichen gebrachte Luft wurde durch Abbrechen des Capillars weggeschafft. Durch öfteres Wiederholen dieser Operationen konnte sehr leicht und rasch eine luftfreie Flüssigkeit hergestellt werden.

Das Versuchsrohr selber wurde mit Aceton gefüllt, vollständig ausgekocht und zugeschmolzen; die Spitze desselben wurde alsdann unter dem luftfreien

[1] Tabellen von Landolt und Börnstein, p. 62 (Berlin 1883).

[2] Beibl. II (1878), p. 212.

Aceton abgebrochen, die überschüssige Flüssigkeit durch Auskochen entfernt und dann das Röhrchen definitiv zugeschmolzen.

Da das Aceton bei hohen Temperaturen ganz eigentümliche Polymerisationserscheinungen aufweist, so ändert sich seine kritische Temperatur etwas bei längerem Erwärmen. Deshalb ist bei den folgenden Versuchen auch die Beobachtungszeit angegeben. Eine ähnliche Zunahme der kritischen Temperatur hat Nadeschdin[1] beim Ameisensäureamylester, Essigsäureisobutylester, Buttersäuremethylester und Valeriansäuremethylester wahrgenommen.

	Zeit	Kritische Temperatur des Acetons	
8. Juli	5h 17½m	234°,0	
	— 36	232,5	
10. Juli	3 25	234,7	Mittlerer Wert: 234°,4 C.
	— 44½	232,5	
	4 18½	234,9	
	— 47½	236,0	
	5 15	236,0	
11. Juli	3 41¼	236,2	
	4 2	236,6	

Nach dem Abbrechen des Erwärmens nimmt also hiernach die kritische Temperatur des Acetons nicht ihren ursprünglichen Wert wieder an, sondern behält den zuletzt erlangten bei; die erste Bestimmung vom 11. Juli stimmt mit der letzten vom 10. Juli überein.

Da die Beobachtungen bei Gemischen von Aceton und Aether gewöhnlich ungefähr zwei Stunden dauerten, habe ich aus den ersten sieben Bestimmungen den Mittelwert berechnet und mit diesem die mitgeteilten Rechnungen durchgeführt. Es ergab sich also für die kritische Temperatur des Acetons:

234°,4 C.

Sajontchewsky[2] giebt 232°,8; Avenarius[3] dagegen 246°,1.

Bestimmung der kritischen Temperatur von Gemischen von Aceton und Aethyl-Aether.

Die Füllung der Röhrchen geschah in folgender Weise: Nachdem dieselben mit Aether angefüllt waren, wurde der Aether ausgekocht, um alle Luft auszutreiben. Wenn das Röhrchen nur noch Aetherdampf enthielt,

---

[1] Exner's Repertorium XXIII (1887), p. 639.

[2] Tabellen von Landolt und Börnstein (Berlin 1883), p. 62.

[3] Pogg. Ann. 151 (1874), p. 310.

wurde die betreffende Mischung in passender Menge (zwischen einem Drittel und der Hälfte des Volumens) eingeführt. Um die über dem Gemische bleibende Luft wegzuschaffen, wurde die Oberfläche erwärmt, jedoch für ganz kurze Zeit, damit sich die procentische Zusammensetzung des Gemisches nicht änderte. Dann wurde das Röhrchen zugeschmolzen. Die Beobachtungen gingen ganz in der früheren Weise vor sich; auch hier wurde die Diffusionsdauer τ notiert. Bei den drei untersuchten Mischungen ergaben sich nun folgende Resultate:

Mischung I. Procentische Zusammensetzung: Aceton 69,3 Gewichtsteile
Aethyl-Aether 30,7 »

Kritische Temperatur t_1	Diffusionsdauer τ
218,3	8 1/4 Min.
218,2	13 1/2
218,6	11
219,1	10 1/4
219,1	14 1/2
(Beobachtet am 15. Juli.)	Mittlerer Wert von t_1: 218°,7 C.

Mischung II: Aceton 93,4 %; Aethyl-Aether 6,6 %.

t_1	τ
229,3	7 1/2 Min.
230,1	9
229,8	13
229,5	22
230,7	12
230,9	12 1/2
(Beobachtet am 17. Juli.)	Mittlerer Wert von t_1: 230°,1 C.

Mischung III: Aceton 85,9 %; Aethyl-Aether 14,1 %.

t_1	τ
226,3	10 1/2 Min.
227,3	7 1/4
227,5	16 1/4 (?)
227,9	12 1/4
227,5	9 1/4
(Beobachtet am 18. Juli.)	Mittlerer Wert von t_1: 227°,3 C.

Wir sehen, dass auch bei diesen Gemischen t_1 fast mit jeder Beobachtung wächst. Diese Zunahme ist wahrscheinlich bedingt durch die Polymerisation des Acetons im Gemisch; dagegen scheint t_1 von der Diffusionsdauer

τ ganz unabhängig zu sein. Die Beobachtungen vom 15. Juli ergeben nämlich für $\tau = 101^1/_4$ und $\tau = 14^1/_2$ genau denselben Wert für t_1. Diese Unabhängigkeit der kritischen Temperatur von τ hat wohl ihren Hauptgrund darin, dass in dem kleinen Röhrchen und bei so hoher Temperatur die Diffusion sich sehr rasch vollzieht und ferner die beiden Substanzen schon in flüssigem Zustand gut gemischt waren.

Aus obigen Zahlen folgt, dass die kritische Temperatur des reinen Acetons bei Anwesenheit eines anderen Gases (denn bei so hoher Temperatur[1] ist der Aether jedenfalls als Gas zu betrachten) um eine ganze beträchtliche Grösse erniedrigt werden kann. Uebrigens geht die Sache ganz genau so vor sich, als ob man es mit einer homogenen, einfachen Flüssigkeit zu thun hätte.[2] Wenn es nur auf das Aceton ankäme, so wäre z. B. in Mischung III zu wenig Aceton gewesen, um das Verschwinden des Meniscus herbeizuführen; in Wirklichkeit konnte dies Verschwinden ganz gut beobachtet werden, ganz als ob die Mischung eine einfache Flüssigkeit gewesen wäre. In folgender Zusammenstellung der Resultate dieser Beobachtungen enthält die letzte Columne den angenäherten Wert des Druckes des Aethers im Rohre bei der Temperatur des Wiedererscheinens des Meniscus. Dieser Druck wurde nach den Boyle-Mariotte- und Gay-Lussac'schen Gesetzen bestimmt aus der bekannten Menge des Aethers und seinem Volumen. Diese letzteren Grössen wurden nach Beendigung der Beobachtungen durch Auswägung bestimmt.

Procentgehalt		Kritische Temperatur		Druck des Aethers
Aethyl-Aether	Aceton	Beobachtet	Berechnet n. Pawlewski	
0	100	234°,4	—	0 Atm
6,6	93,4	230,1	231°,6	10,4
14,1	85,9	227,3	228,4	19,8
30,7	69,3	218,7	221,3	46,8
100,0	0	191,8	—	ca. 40

Die beobachteten Werte der kritischen Temperatur sind also stets kleiner als die nach Pawlewski berechneten, wenn auch der Unterschied nicht bedeutend ist, nämlich im Maximum 2,6°. Für das ganze Temperaturintervall 234,4—191,8=42,6 würde derselbe nur 6% ausmachen.

[1] 27—38 Grad über der kritischen Temperatur.

[2] Vergl. Van der Waals, Continuität d. gasförm. u. flüss. Zustandes, p. 142. Leipzig 1881.

Bestimmung der kritischen Temperatur des Schwefelkohlenstoffes.

Die Vorbereitungen wurden bei Schwefelkohlenstoff genau so getroffen wie bei Aceton. Nur musste hier darauf geachtet werden, dass alle Operationen möglichst rasch durchgeführt wurden, weil der Schwefelkohlenstoff bei längerem Stehen am Licht Schwefel ausscheidet, wodurch die Flüssigkeit etwas gelblich gefärbt erscheint. Ueberhaupt wurden bei diesen Versuchen mit Schwefelkohlenstoff und Mischungen desselben mit Aether die Versuchsröhrchen so lange wie möglich im Dunkeln gehalten.

Es ergaben sich nun für die kritische Temperatur des Schwefelkohlenstoffs folgende Werte:

t_1	(Beobachtet am 22. Juli.)
279,7	
279,5	
279,5	Mittlerer Wert: 279°,6 C.
279,8	

Sajontchewsky giebt 271°,8; Hannay und Hogarth 273,0; Avenarius 276°,1.[1] Vielleicht ist deswegen hier ein höherer Wert gefunden worden, weil der Schwefelkohlenstoff nicht ganz wasserfrei sein mochte.

Nach der Bestimmung der kritischen Temperatur des reinen Schwefelkohlenstoffes, stellte ich auf ganz dieselbe Weise wie bei Aether eine Mischung von Schwefelkohlenstoff und Luft her, und untersuchte die Aenderung der kritischen Temperatur durch Anwesenheit von Luft. Es ergab sich so:

t_1	τ
278,1	12 3/4 Min.
278,3	16 1/4
277,4	> 6 1/2
278,5	> 7 1/4
(Beobachtet am 24. Juli.)	Mittlerer Wert von $t_1 = 278°,1$.

Die kritische Temperatur des Schwefelkohlenstoffs wird danach durch diesen Zusatz von Luft um 1°,5 C. erniedrigt. Aus den folgenden Data:

Gewicht des Schwefelkohlenstoffs im Röhrchen = 0,387 gr
Gewicht der Luft = 0,000599 gr
Volumen des Röhrchens bei 0° = 0,867 ccm

[1] Wüllner, Lehrbuch der Experimentalphysik, 4. Aufl. III, p. 788; auch: Tabellen von Landolt und Börnstein, p. 62. Berlin 1883.

berechnet sich die Erniedrigung nach Pawlewski zu 0°,6 C. (wenn man die kritische Temperatur der Luft = — 140° C. setzt). Druck der Luft bei der beobachteten kritischen Temperatur ungefähr = 1,1 Atm.

Bestimmung der kritischen Temperatur von Mischungen von Schwefelkohlenstoff und Aether.

Die Füllung der Röhrchen geschah in derselben Weise wie bei den Gemischen von Aceton und Aethyl-Aether.

Mischung IV: 71,4% Schwefelkohlenstoff; 28,6% Aethyl-Aether.

t_1	τ
241,4	11 Min.
240,6	7 1/4
240,5	8 1/2
241,2	7 1/2
240,8	35 1/2 [1]

(Beobachtet am 23. Juli.) Mittlerer Wert von t_1: 240°,9 C.

Mischung V: 97°,4% Schwefelkohlenstoff; 2°,6% Aethyl-Aether.

t_1	τ
275,3	12 1/2 Min.
274,9	9 1/2
275,1	6 1/4
275,2	9

(Beobachtet am 25. Juli.) Mittlerer Wert von t_1: 275°,1 C.

Mischung VI: 88,1% Schwefelkohlenstoff; 11,9% Aethyl-Aether.

t_1	τ
262,4	> 8 Min.
262,3	8 1/2
262,3	9 1/4
262,3	17 1/2
262,3	11 3/4

(Beobachtet am 26. Juli.) Mittlerer Wert von t_1: 262°,3 C.

Diese Zahlen zeigen, wie beträchtlich die Erniedrigung der kritischen

---

[1] Das Rohr war für eine halbe Stunde bei der Temperatur von ungefähr 255° gehalten.

Temperatur des Schwefelkohlenstoffs bei Anwesenheit eines anderen Gases[1] sein kann; t_1 scheint auch hier von τ unabhängig zu sein. (cf. Mischung IV). Nach Beendigung der Beobachtungen war die Flüssigkeit im Röhrchen immer gelb gefärbt.

In folgender Tabelle sind die Resultate dieser Experimente zusammengestellt. Die letzte Columme enthält wieder den angenäherten Wert des Druckes des Aethers bei der beobachteten kritischen Temperatur.

Procentgehalt		Kritische Temperatur		Druck des Aethers
Aethyl-Aether	Schwefelkohlenstoff	Beobachtet	Nach Pawlewski berechnet	
0	100	279°,6 C	—	0 Atm.
2,6	97,4	275,1	277,3	6,9
11,9	88,1	262,3	269,2	29,9
28,6	71,4	240,9	254,5	49,7
100	0	191,8	—	ca. 40

Wir erkennen hieraus, dass die beobachteten Werte von t_1 zuweilen ganz erheblich kleiner sind, als es die Pawlewski'sche Formel verlangt; bei Aceton und Aethyl-Aether waren die Abweichungen viel geringer. Vielleicht sind allerdings hier die beobachteten Werte etwas zu klein, da sich während des Erwärmens etwas Schwefelwasserstoff im Röhrchen gebildet zu haben scheint,[2] doch muss die Differenz zwischen den beobachteten und den berechneten Grössen auf jeden Fall ganz beträchtlich sein.

Den Verlauf der Zahlen kann man am besten aus Fig. 11 übersehen; hier stellen die Abscissen den Procentgehalt an Aether, die Ordinaten die kritischen Temperaturen dar. Die beiden oberen Linien beziehen sich auf die Mischungen von Schwefelkohlenstoff mit Aether, die beiden unteren auf Aceton-Aether. Die punktierten Linien entsprechen dem Pawlewski'schen Gesetze, die ausgezogenen den beobachteten Werten der kritischen Temperatur. Die Pawlewski'sche Formel liefert also zu grosse Werte für diese kritische Temperatur.

Wir haben oben im I. Teil (p. 36) gesehen, dass auch Ansdell durch seine Beobachtungen an Gemischen von Kohlensäure und Chlorwasserstoff

[1] Bei Mischung V war der Aether 83 Grad über seine kritische Temperatur erhitzt.

[2] Vergl. Dewar, Proc. Roy. Soc. 30 (1880), p. 538; auch Beibl. IV (1880), p. 771.

zu demselben Schluss geführt wurde. Für Gemische von zwei eigentlichen Flüssigkeiten schien bis jetzt jene Formel ganz gute Resultate zu liefern, doch sehen wir, dass dies hier nicht der Fall ist. Nach diesen Erfahrungen kann also die Pawlewski'sche Formel nicht als eine allgemein gültige anerkannt werden. In welcher Weise, oder vielmehr nach welchen Principien man die Aenderung der kritischen Temperatur einer Flüssigkeit bei Anwesenheit eines Gases berechnen kann, werde ich im III. Teil dieser Abhandlung bei der Theorie dieser Erscheinungen angeben; die Formel von Pawlewski ist eine empirische; es scheint mir aber wohl möglich, auf rein theoretischem Wege einen Einblick in das Wesen der hier behandelten Erscheinungen zu gewinnen.[1]

III. TEIL.

Theoretische Untersuchungen.

Wie bekannt zeigen alle Gase Abweichungen vom Boyle-Mariotte'schen Gesetze. Auch das Daltons'che Gesetz, nach welchem der gesamte Druck einer Mischung zweier chemisch nicht auf einander wirkender Gase einfach aus der Summe der Partialdrucke besteht, ist blos angenähert richtig. Diese Abweichungen haben ihren Grund in zwei Umständen. Zunächst besitzen alle Gase (mit Ausnahme vielleicht von Wasserstoff) eine sehr merkliche innere Cohäsion, d. h. die sich bewegenden Moleküle, welche durch ihre rasch aufeinanderfolgenden Stösse gegen die Wände des Gefässes den sogenannten Gasdruck verursachen, sind in ihren Bewegungen nicht vollkommen frei, sie wirken teilweise auf einander, wenn sie in eine bestimmte, sehr kleine Entfernung von einander kommen. Durch diese gegenseitige Einwirkung werden die Moleküle in ihren Bewegungen etwas gehemmt, und so eine entsprechende Abnahme des Gasdruckes verursacht. Man nimmt gewöhnlich an, dass die sich bewegenden Moleküle eines Gases zwischen zwei aufeinanderfolgenden Stössen sich in gerader Linie und mit constanter Geschwindigkeit fortbewegen; da aber alle Gase eine merkliche innere Cohäsion besitzen, muss, sobald die Entfernung des sich bewegenden Moleküls von einem Nachbarmolekül unter eine bestimmte Grenze sinkt, die gegenseitige Einwirkung sich bemerkbar machen, und eine entsprechende Krümmung der

[1] Es ist sehr leicht möglich, dass alle Werte der beobachteten kritischen Temperaturen, reiner Substanzen und von Mischungen, etwas zu klein sind; das liegt an der Beobachtungsmethode selber und ist schwer zu vermeiden. Immerhin kann diese Ungenauigkeit bei der Prüfung der Pawlewski'schen Formel nur von ganz verschwindendem Einfluss sein.

geradlinigen Bahn des Moleküls hervorrufen. Diese Grenze oder die maximale Entfernung, in der die gegenseitige Einwirkung zweier Moleküle sich geltend zu machen beginnt, wollen wir wie üblich als Radius der Wirkungssphäre oder einfach als Wirkungsweite bezeichnen. Durch experimentelle Thatsachen ist unzweifelhaft festgestellt, dass die gegenseitige Einwirkung der Gasmoleküle eine Druckverminderung verursacht. Diese Druckverminderung versuchte Recknagel[1] in der einfachen Weise zu erklären, indem er annahm, dass beim Zusammenstoss zweier Moleküle eine zeitliche Verzögerung der geradlinigen Bewegung dieser Moleküle eintritt; je öfter die Moleküle zusammenstossen, d. h. je dichter das Gas ist, desto grösser wird die gesamte zeitliche Verzögerung. Recknagel setzt sie einfach der Dichte direkt, oder dem Volumen umgekehrt proportional, und erhält statt des einfachen Boyle-Mariotte'schen Gesetzes einen Ausdruck von der folgenden Gestalt:

$$pv = B\left(1 - \frac{C}{v}\right) \ldots\ldots\ldots (1)$$

Ebenso wie in einem einfachen Gas durch die gegenseitige Anziehung von Nachbarmolekülen die innere Cohäsion zum Vorschein kommt, werden auch in einem Gemisch von zwei verschiedenen Gasen die Moleküle einer Art auf die der anderen einwirken, wenn sie sich in hinreichender Nähe derselben befinden. In einem Gemische von zwei chemisch auf einander nicht wirkenden Gasen kommt also zu der einfachen Cohäsion jedes einzelnen Gases die wechselseitige Einwirkung von Molekülen verschiedener Art hinzu. Diese letztere Art der Einwirkung will ich kurzweg als wechselseitige Cohäsion bezeichnen. Sie ist die Hauptursache des vom Dalton'schen Gesetze abweichenden Verhaltens von Gasgemischen. Denn ganz analog, wie die einfache innere Cohäsion Abweichungen vom Boyle-Mariotte'schen Gesetze hervorruft, ebenso wird durch die wechselseitige Cohäsion das Dalton'sche Gesetz seiner strengen Gültigkeit und Allgemeinheit entkleidet.

Die zweite Ursache der Abweichungen vom Boyle-Mariotte'schen und Dalton'schen Gesetz ist die räumliche Ausdehnung der Moleküle. Da diese nicht als einfache Punkte zu betrachten sind, sondern als mit gewissen Dimensionen ausgestattete Körper, so wird in Wirklichkeit die mittlere Weglänge zwischen zwei auf einander folgenden Stössen etwas kleiner sein als die theoretische. Da aber die Anzahl der Stösse der mittleren Weglänge umgekehrt proportional ist, so wird der Druck des Gases etwas erhöht. Man sieht also, dass die Molekülarausdehnung auf den Gasdruck in entgegengesetztem Sinn als die innere Cohäsion wirkt; es kann sogar bekanntlich

[1] Pogg. Ann. E. V (1871), p. 563; siehe auch: O. E. Meyer, Die kinetische Theorie der Gase. Breslau 1877, p. 66.

Fälle geben, wo diese zwei Wirkungen sich compensieren, und das Gas (in gewissen Grenzen) dem Boyle-Mariotte'schen Gesetz in aller Strenge folgt. Bei Wasserstoff spielt die Molekularausdehnung die überwiegende Rolle; deshalb zeigt dieses Gas eigentümliche Abweichungen vom Boyle-Mariotte'schen Gesetz.

Ebenso wird auch in einem Gemisch zweier verschiedener Gase die räumliche Ausdehnung der Moleküle beider Gase eine Vermehrung des Gesamtdruckes herbeizuführen suchen, während die wechselseitige Cohäsion eine Erniedrigung desselben hervorruft. Gewöhnlich, fast allgemein ist der Einfluss der wechselseitigen Cohäsion viel bedeutender, so dass man einen niedrigeren Gesamtdruck beobachtet, als er sich aus dem Dalton'schen Gesetz ergeben würde; es giebt aber auch Fälle, wo die Wirkung der Molekularausdehnung diejenige der Cohäsion übertrifft.

Ehe wir zur Untersuchung der Eigenschaften von Gasgemischen übergehen, wollen wir zuerst das Verhalten eines einfachen Gases zu den Grundgesetzen von Boyle-Mariotte und Gay-Lussac in aller Kürze etwas näher verfolgen. Die Art und Weise, wie die innere Cohäsion und die Molekularausdehnung diese beiden Gesetze in ihrer Allgemeingültigkeit beeinflussen, steht in innerem Zusammenhang mit der Lehre von den Zustandsgleichungen, welche also in ihren allgemeinen Zügen dargelegt werden muss. Wir können uns hier nicht in ein eingehendes Studium dieses ziemlich complicierten, allerdings sehr wichtigen Gegenstandes einlassen, sondern begnügen uns mit einer kurzen Darstellung der in dieser Richtung gewonnenen Hauptresultate, um eine Uebersicht über den gegenwärtigen Stand dieses Teiles der Wärmelehre zu gewinnen.

In früherer Zeit, als zu genaueren Untersuchungen die vorhandenen Mittel nicht ausreichten, neigte man zu der Ansicht hin, dass die Gesetze von Boyle-Mariotte und Gay-Lussac wirklich allgemein gültige und strenge Naturgesetze seien; aber seit den berühmten Untersuchungen Regnault's [1] über das Verhalten verschiedener Gase in Bezug auf Temperatur und Druck, nach denen jene beiden Gesetze sich als blos angenähert richtig erwiesen, musste diese Ansicht aufgegeben werden. Regnault's Resultat hat durch die Untersuchungen von anderen Experimentatoren, wie z. B. Natterer,[2] Cailletet,[3] Amagat,[4] Mendelejeff,[5] und neulich F. Fuchs[6] (in Bezug auf Druck), ferner

---

1 Mém. de l'Acad. T. XXI u. XXVI.

2 Wien. Ber. V, VI, XII; Pogg. Ann. 62 (1844), p. 132; 94 (1855), p. 436.

3 C. R. LXX (1870), p 1131; Journ. de Phys. VIII (1879), p. 267.

4 Ann. de chim. et de phys. (5) XIX (1880), p. 345; XXII (1881), p. 353; C. R. 82 (1876), p. 914.

5 Ber. d. deutschen chem. Gesellschaft VII, p. 486, 1339.

6 Wied. Ann. XXXV (1888), p. 430.

Magnus,[1] Jolly,[2] Andrews,[3] Amagat,[4] und anderen (in Bezug auf Temperatur) vollständige Bestätigung gefunden. Das Hauptergebnis aller dieser Untersuchungen lässt sich in folgenden Sätzen zusammenfassen:

1. Bei constanter Temperatur bleibt das Product pv aus Volumen und Druck nicht constant, wie es das Boyle-Mariotte'sche Gesetz verlangt, sondern es nimmt, von gewöhnlichem Druck ausgehend, für alle Gase mit Ausschluss des Wasserstoffes, mit steigendem Druck ab, erreicht ein gewisses Minimum, und wächst dann bei fortgesetzter Erhöhung des Druckes wieder, und zwar schliesslich sehr schnell. Für Wasserstoff besitzt das Product pv kein Minimum, sondern nimmt mit wachsendem Druck stetig zu.

3. Für die meisten Gase werden mit wachsender Temperatur die Abweichungen vom Boyle-Mariotte'schen Gesetz immer geringer.[5]

3. Der Spannungscoefficient (d. h. der Ausdehnungscoefficient bei constantem Volumen), wie auch der Ausdehnungscoefficient bei constantem Druck sind nicht für alle Gase gleich, und nicht unabhängig vom Drucke und von der Temperatur, wie es das Gay-Lussac'sche Gesetz verlangt.

4. Mit wachsender Dichtigkeit nimmt der Spannungscoefficient zu, mit wachsender Temperatur nimmt er ab. Bei fortgesetztem Wachsen der Temperatur scheinen sich alle Spannungscoefficienten einer bestimmten Grenze zu nähern. Für Wasserstoff scheint der Spannungscoefficient aber wirklich unabhängig vom Drucke und von der Temperatur zu sein.[6]

5. Das Verhältnis des Ausdehnungscoefficienten (bei constantem Drucke) zur Temperatur und zum Druck ist ziemlich verwickelt. Mit wachsendem Druck nimmt er anfangs zu, um später wieder abzunehmen. Mit wachsender Temperatur nimmt der Ausdehnungscoefficient bei nicht zu hohem Drucke allgemein ab; bei höheren Drucken nimmt er umgekehrt mit wachsender Temperatur zu.

6. Bei gewöhnlichen Drucken und Temperaturen ist für alle Gase der Ausdehnungscoefficient bei constantem Druck grösser als der Spannungscoefficient; blos für Wasserstoff ist der Spannungscoefficient grösser als der Ausdehnungscoefficient. Für den Zahlenbeleg für alle diese Gesetze sei hier auf die Originalabhandlungen verwiesen.

---

[1] Pogg. Ann. LV (1842), p. 1.

[2] Pogg. Ann. Jubelband (1874), p. 82.

[3] Proc. Roy. Soc. XXIII (1875), p. 581; Phil. Mag. (5) I (1876), p. 78.

[4] Ann. de chim. et de phys. (5) XXII (1881), p. 353.

[5] Cf. Reye, Pogg. Ann. CXVI (1862) p. 424; Schröder van den Kolk: Pogg. Ann. CXVI (1862), p. 429 u. CXXVI (1865), p. 333; Amagat, C. R. LXXIII (1871), p. 183; LXXV (1872), p. 479.

[6] Eine ausführliche Besprechung der Abhängigkeit der Ausdehnungscoefficienten der Gase vom Druck und von der Temperatur findet man in Wüllner's Lehrbuch der Experimentalphysik III, p. 103 (4. Aufl.).

Um alle diese Gesetze in mathematischer Gestalt wiederzugeben und in einer allgemeinen Formel zu umfassen, sind eine ganze Anzahl von verschiedenen Zustandsgleichungen vorgeschlagen worden, welche sich allgemein als unvollständig und von beschränkter Anwendbarkeit erwiesen haben.[1] Wir werden hier nur die wichtigsten derselben kurz berühren.

Statt der bekannten Gleichung, welche das Boyle-Mariotte'sche und Gay-Lussac'sche Gesetz darstellt, und sich auf die Form bringen lässt:

$$pv = RT \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (2)$$

hat Rankine[2] die folgende Gleichung aufgestellt:

$$pv = RT - \frac{c}{T\,v} \quad \ldots\ldots (3)$$

worin c und R constant sind. Zu einer Gleichung von ebenderselben Form sind auch W. Thomson und Joule bei ihren klassischen Versuchen über die Abkühlung der Gase bei ihrer Ausdehnung geführt worden.[3]

Hirn[4] hat die Grundgleichung (2) des gasförmigen Zustandes in folgender Weise umgeformt. Zu dem äusseren Drucke p des Gases fügt er noch eine Grösse A hinzu, welche er als inneren Druck bezeichnet, und die die innere Cohäsion enthält. Dann zieht er von dem scheinbaren Volumen des Gases eine Grösse ϕ ab, welche er als «la somme des volumes des atomes» bezeichnet, sodass also $(v - \phi)$ das «volume interatomique» darstellt. Demgemäss hat nach Hirn die Zustandsgleichung der Gase folgende Gestalt:

$$(p + A)\,(v - \phi) = RT \quad \ldots\ldots\ldots (4)$$

Die dieser Gleichung zu Grunde liegenden Erwägungen sind vollständig richtig und naturgemäss, nur scheinen die weiteren Ausführungen etwas bedenklich. In der That ist die bekannte Gleichung von Van der Waals der Form nach der Hirn'schen Gleichung sehr verwandt; und es ist wohl allgemein bekannt, zu welchen schönen Resultaten sie bei richtiger Interpretation der Grössen A und ϕ Van der Waals und Clausius geführt hat.

---

1 Eine zwar ziemlich ausführliche, aber auch noch unvollständige Zusammenstellung verschiedener Zustandsgleichungen habe ich (in russischer Sprache) publiciert in der Zeitschrift für experim. Physik und elementare Mathematik, herausgegeben von E. Spatchinsky in Kiew, Nr. 67, 1889. — Eine andere Zusammenstellung (von Roth) findet man in Wiedemann's Ann. XI (1880), p. 1.

2 Phil. Trans. 144 (1854), p. 336.

3 Thomson u. Joule, Phil. Trans. 1862, p. 579. Siehe auch: Clausius, Mech. Theorie der Wärme I, p. 236 (1887).

4 Théorie mécanique de la chaleur, 3e éd., II, p. 211; ferner: Clausius, Ueber das Verhalten der Kohlensäure in Bezug auf Druck, Volumen und Temperatur. Wied. Ann. IX (1880), p. 337.

Eine weitere Aenderung der Grundgleichung (2) ist von Recknagel vorgenommen worden; den Grund hierfür haben wir schon oben kennen gelernt, und die umgeformte Gleichung unter (1) vorgeführt. Sie lässt sich noch in folgender Form schreiben:

$$\left(p + \frac{A}{v^2}\right) v = RT \quad \ldots\ldots\ldots \quad (5)$$

wo die innere Cohäsion durch einen Ausdruck dargestellt ist, der mit dem Van der Waals'schen sich genau deckt. Zu einem ganz ähnlichen Ausdruck wie der Recknagel'sche kam Andrews [1] bei Betrachtungen der Compressibilität der Kohlensäure. Gleichungen von dieser Form können jedoch offenbar der Wirklichkeit nicht vollständig entsprechen, da bei ihnen die Molekularausdehnung ganz unberücksichtigt bleibt.

Auf die Gleichungen von Gouilly,[2] Bertrand,[3] Amagat,[4] Thiesen,[5] Kelling[6] und anderen, sowie auch von Kamerlingh Onnes,[7] Sarrau[8] und Weilenmann[9] können wir hier nicht eingehen.

Van der Waals hat in seiner bekannten Schrift,[10] durch theoretische Betrachtungen geleitet, folgende allgemeine Zustandsgleichung aufgestellt

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \quad \ldots\ldots \quad (6)$$

worin a eine von der inneren Cohäsion abhängige Constante ist (Van der Waals legt ihr den Namen «specifische Attraction» bei), b eine andere, von der Molekularausdehnung abhängige Constante, welche letztere jedoch nicht einfach gleich der Summe der Volumina aller Moleküle ist (wie in der Hirn'schen Formel), sondern ein Vielfaches derselben sein soll. Nach Van der Waals ist b gleich dem Vierfachen der Volumina aller Moleküle.

Diese Gleichung sollte nach Van der Waals nicht blos für den gasförmigen, sondern auch für den flüssigen Zustand einer Substanz anwendbar sein, je-

---

[1] Proc. Roy. Soc. XXIV (1876), p. 455.

[2] C. R. 93 (1881), p. 1134.

[3] C. R. 105 (1887), p. 389.

[4] C. R. 94 (1882), p. 847.

[5] Wied. Ann. XXIV (1885), p. 467.

[6] Beibl. XI (1887), p. 197.

[7] Beibl. V (1881), p. 718.

[8] C. R. 101 (1885) p. 941, 1145.

[9] Vierteljahrschr. d. Zür. naturf. Ges. XXXIII (1888), p. 37; Exner's Rep. XXIV (1888), p. 660.

[10] Die Continuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes (übers. v. F. Roth). Leipzig 1881.

doch nur für solche Volumina, für welche v grösser ist als 2b, denn bei kleineren Volumina ist man nicht mehr berechtigt, b als constant zu betrachten; die neueren, sehr interessanten Untersuchungen Nadeschdin's[1] haben aber gezeigt, dass solche Volumina, die grösser sind als 2b, im flüssigen Zustand in Wirklichkeit gar nicht vorkommen, was eine directe Anwendung der vorliegenden Gleichung auf Flüssigkeiten überhaupt ausschliesst. Obgleich dieselbe immer noch eine ziemlich grosse Allgemeinheit besitzt, manche Eigenschaften der Gase darstellt und zu sehr schönen Untersuchungen Anlass gegeben hat, ist sie trotzdem ungenau, und kann nicht als allgemeine Zustandsgleichung der Gase aufgefasst werden. Um an einem concreten Beispiele zu zeigen, wie die früher erwähnten allgemeinen Eigenschaften der Gase in ihrem Verhalten zum Druck und zur Temperatur in einer Zustandsgleichung von der Form der Van der Waals'schen enthalten sein können, wo die zwei Hauptfactoren, innere Cohäsion und Molekularausdehnung, berücksichtigt sind, wollen wir diese Gleichung (6) ganz kurz etwas näher betrachten.[2]

Als Volumeneinheit wählen wir wie üblich dasjenige Volumen, welches dem Druck einer Atmosphäre und der Temperatur des schmelzenden Eises entspricht. In diesen Einheiten sollen auch die zwei charakteristischen Constanten a und b ausgedrückt werden. Demgemäss berechnet sich die dritte Constante R einfach in folgender Weise:

$$R = \frac{(1 + a)\,(1 - b)}{273} \quad \ldots\ldots\ldots (7)$$

Um nun zunächst das Verhalten der Gase zum Boyle-Mariotte'schen Gesetz bei 0° zu betrachten, bilden wir für diesen Zweck mittels der Gleichung (6) das Produkt p v

$$pv = (1 + a)\,(1 - b) - \left(\frac{a}{v} - bp\right) + \frac{ab}{v^2}$$

Unter Berücksichtigung des Umstandes, dass a und b sehr kleine Grössen sind, können wir in denjenigen Gliedern, welche mit a und b multipliciert sind, $\frac{1}{v}$ einfach durch p ersetzen, und erhalten so den folgenden Ausdruck:

$$pv = (1 + a)\,(1 - b) - (a - b)\,p + ab \cdot p^2 \quad \ldots\ldots\ldots (8)$$

---

[1] Aus dem Russischen übersetzt in Exner's Repertorium XXIII (1887) p. 617, 685, 759.

[2] Wegen einer ausführlichen Besprechung dieser Zustandsgleichung sei auf die Originalabhandlung von Van der Waals verwiesen. Man sehe auch: O. E. Meyer, die kinetische Theorie der Gase, p. 70, Breslau 1877; und: Wüllner, Lehrbuch der Experimentalphysik III, p. 103, 4. Aufl.

Für alle Gase mit Ausschluss des Wasserstoffes zeigt sich $a > b$, und da bei nicht zu hohen Drucken das Glied mit p^2 verschwindend klein wird, so erkennt man, dass das Produkt pv keine Constante ist, sondern mit wachsendem Drucke anfangs abnimmt; bei weiterer Erhöhung des Druckes kommt das dritte Glied schon in Betracht; pv muss also ein Minimum erreichen, dann mit wachsendem Druck stetig zunehmen, in völliger Uebereinstimmung mit den früher mitgeteilten Erfahrungsthatsachen. Dass bei Wasserstoff das Produkt pv kein Minimum besitzt, ergiebt sich als eine notwendige Folge der Gleichung (8), da für dieses Gas $b > a$ ist.[1] Blos in dem speciellen Fall $a = b$ würde ein Gas bei nicht zu hohen Drucken dem Boyle-Mariotte'schen Gesetze folgen. Was den Einfluss der Temperatur auf die Abweichungen vom Boyle-Mariotte'schen Gesetze anbelangt, so ist man zu der Vermutung berechtigt, dass a mit wachsender Temperatur etwas sinke. Dass diese Annahme gerechtfertigt ist, wird sich auch in der Folge zeigen. Die specifische Attraction in der Van der Waals'schen Formel ist also eigentlich keine Constante, sondern nimmt mit wachsender Temperatur stetig ab. — Gehen wir nun zu dem Spannungscoefficient über. Sei p der Druck des Gases bei der Temperatur t, und p_o derjenige bei der Temperatur des schmelzenden Eises, so ist nach der Definition der Spannungscoefficient $\varkappa_p$ nichts anderes als $\frac{p - p_o}{p_o t}$. Aus der Gleichung (6) haben wir für diesen Fall:[2]

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = R\,(273 + t)$$

$$\left(p_o + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = R\,273.$$

Daraus folgt:

$$(p - p_o)(v - b) = Rt$$

oder

$$(p - p_o)\,\frac{R\,273}{p_o + \frac{a}{v^2}} = Rt.$$

Ersetzt man wieder in dem Glied, welches a als Factor enthält, $\frac{1}{v}$ durch p_o, so ergiebt sich:

$$\varkappa_p = (1 + a p_o)\,\frac{1}{273}$$

---

[1] Man kann wohl annehmen, dass a fast = o ist.

[2] Das Volumen soll constant bleiben.

Man erkennt hieraus ganz deutlich, dass der Spannungscoefficient der Gase keine eigentliche Constante ist, sondern für jedes Gas einen anderen Wert hat, und mit wachsendem Druck in der That etwas steigt. Ferner ist empirisch nachgewiesen, dass mit wachsender Temperatur der Spannungscoefficient stetig abnimmt, was eine entsprechende Abnahme der specifischen Attraction fordern würde. Also auch hieraus ist leicht zu erkennen, dass der Van der Waals'sche Coefficient a keine Constante ist, sondern eine Function, und zwar eine abnehmende Function, der Temperatur. Für Wasserstoff ist a sehr klein, oder sogar fast gleich Null; daher zeigt sich auch der Spannungscoefficient dieses Gases vom Druck und Temperatur unabhängig. — Die Betrachtung des Ausdehnungscoefficienten lassen wir hier beiseite, um nicht zu weit von unserem Gegenstand abzukommen.

Die Unvollkommenheiten der Van der Waals'schen Gleichung, welche sich an Zahlenbeispielen bestätigen lassen, haben Clausius[1] veranlasst, einige Aenderungen in der typischen Gleichung vorzunehmen. Zuerst hat Clausius die Abnahme des Cohäsionsfactors berücksichtigt, ferner nimmt er an, dass das einfache Gesetz, nach welchem der innere Druck oder die innere Cohäsion dem Quadrate des Volumens umgekehrt proportional sein sollte, blos angenähert richtig sei. Für grössere Volumina soll dieses Gesetz gelten, für kleinere aber sollen beträchtliche Abweichungen von demselben zum Vorschein kommen können. Statt des einfachen Gliedes $\frac{a}{v^2}$ führt Clausius für die innere Cohäsion den allgemeineren Ausdruck ein: $\frac{a}{T(v+\beta)^2}$, worin dieses neue a als die charakteristische Constante der inneren Cohäsion zu betrachten ist; β stellt eine andere, von der Natur der Gase abhängige Constante dar. Die Clausius'sche Zustandsgleichung hat also folgende Gestalt:

$$\left[p + \frac{a}{T(v+\beta)^2}\right](v - b) = RT \quad \ldots\ldots\ldots (9)$$

Die Richtigkeit und Allgemeinheit dieser Gleichung ist auf die verschiedensten Arten geprüft worden. Sie wurde auf viele Gase angewandt[2] und lieferte sehr gute Resultate. Auch bei Anwendung auf die Theorie des kritischen Zustandes und der Berechnung der Spannkraft der gesättigten Dämpfe aus der Gleichung der Isotherme liefert die Clausius'sche Zustandsgleichung mit Zugrundelegung des Maxwell-Clausius'schen Prinzips[3] sehr gute Resultate,

---

[1] Wied. Ann. IX (1880), p. 337.

[2] S. z. B.: Sarrau, C. R. 94 (1882), p. 641.

[3] Man sehe Van der Waals, Continuität u. s. w. p. 91; Clausius, Wied. Ann. IX (1880), p. 353.

wie die Untersuchungen Nadeschdin's [1] ganz kürzlich gezeigt haben. Dieses letztere, sehr wichtige Resultat deutet darauf hin, dass Gleichung (9) auch auf den flüssigen Zustand in gewissem Sinn anwendbar ist. Da diese Formel in so verschiedenen Beziehungen geprüft worden ist und ihre Richtigkeit bewährt hat, so ist man wohl zu der Behauptung berechtigt, dass sie mit grosser Annäherung zwischen bestimmten Grenzen die wirkliche und allgemeine Zustandsgleichung der flüssigen und gasförmigen Körper darstellt.

Später hat Clausius selbst [2] Aenderungen an seiner Gleichung angebracht; aber die so entstandene Gleichung ist sehr complicierter Natur, sie enthält ausser R noch fünf Constanten, und hat meines Wissens nicht viel Anwendung gefunden.

In neuerer Zeit hat Violi [3] eine neue Gleichung der Isotherme veröffentlicht; sie ist ziemlich einfacher Natur, doch scheint sie nicht als allgemeine Zustandsgleichung anerkannt werden zu können, sondern blos auf den Gaszustand anwendbar zu sein.

Mit dieser kurzen Uebersicht über die verschiedenen Zustandsgleichungen müssen wir uns hier begnügen; das gesagte wird ausreichen, um eine Vorstellung von dem gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse in dieser Beziehung zu geben. Aus den verschiedensten vorgeschlagenen Gleichungen müssen wir ohne Zweifel der ersten Clausius'schen den Vorzug geben.

In dieser Gleichung ist die physikalische Bedeutung der Grössen a und b vollständig klar; a hängt von der inneren Cohäsion des Gases ab, und bildet also in gewissem Sinne ein Mass für die Grösse der gegenseitigen Einwirkung der Moleküle auf einander; b ist eine Grösse, welche zu der räumlichen Ausdehnung der Moleküle in sehr einfacher Beziehung steht. Was die Grösse β betrifft, so ist ihre physikalische Bedeutung nicht ohne weiteres ersichtlich; sie hat viele Aehnlichkeit mit dem Duprez'schen Covolumen; wir werden in der Folge Gelegenheit haben auf dieselbe zurückzukommen.

Die verschiedenen vorgeführten Theorien beziehen sich ausschliesslich auf das Verhalten einfacher Gase zu den Grundgesetzen von Boyle-Mariotte und Gay-Lussac. Was das Verhalten von Gasgemischen zu dem Dalton'schen Gesetz anbelangt, so habe ich nirgendwo eine ausführlichere Theorie und Besprechung desselben gefunden. Deshalb sollen in Folgendem die verschiedenen Eigenschaften von Gasgemischen näher verfolgt werden, in ganz ähnlicher Weise wie dies bei einfachen Gasen für die oben erwähnten beiden Grundgesetze von so vielen Autoren ausgeführt worden ist.

---

[1] Exner's Rep. XXIII (1887), p. 617, 685, 759.

[2] Wied. Ann. XIV (1881), p. 279, 692.

[3] Rend. della R. acc. dei Lincei IV (1888), p. 285, 316, 462, 513.

Wäre in den Gasen keine innere Cohäsion vorhanden, und wären die Moleküle ohne jede Ausdehnung, so wären die Gesetze von Boyle-Mariotte und Gay-Lussac, sowie auch dasjenige von Dalton vollständig richtig. In Wirklichkeit haben nun aber sehr verschiedene Beobachtungen unzweideutig gezeigt, dass nicht blos die Grundgesetze für einfache Gase, sondern auch das Dalton'sche Gesetz nur angenähert richtig sind. Die Abweichungen vom letzteren sind bedingt durch die wechselseitige Cohäsion und die räumliche Ausdehnung der Moleküle, und um das wirkliche Verhalten von Gasgemischen zu erkennen, muss der Einfluss dieser beiden Faktoren näher studiert werden.

In welcher Weise die gegenseitige Einwirkung der Moleküle eine Verkleinerung des Gasdruckes hervorrufen könne, habe ich ganz am Anfang der Recknagel'schen Anschauungsweise gemäss angedeutet.

Der erste Teil der folgenden Untersuchung bezieht sich auf die Ausbildung der Theorie der wechselseitigen Cohäsion. Ich habe immer so weit wie möglich versucht, ohne irgend welche Hypothesen vorzugehen, und mich hauptsächlich auf die allgemeinen Eigenschaften der inneren Cohäsion gestützt. Diese synthetischen Eigenschaften werden in gewissem Sinne zur Aufstellung eines Ausdruckes für die wechselseitige Cohäsion ausreichen; deshalb möchte ich sie hier erst noch einmal ins Gedächtnis zurückrufen, um mich später auf sie beziehen zu können.

1. Die (einfache und wechselseitige) Cohäsion hängt von der Masse der anziehenden Moleküle ab, und muss also bei verschwindender Masse selbst verschwinden.

2. Die Cohäsion ist nicht von der Temperatur unabhängig, sondern nimmt mit wachsender Temperatur stetig ab.

Diese beiden Sätze stützen sich nicht blos auf experimentelle Thatsachen, sondern ergeben sich auch aus theoretischen Betrachtungen.

Wenn ein Ausdruck für die wechselseitige Cohäsion gefunden ist, so kann man aus ihm einen entsprechenden Ausdruck für die einfache Cohäsion unmittelbar ableiten; man braucht nur anzunehmen, dass die Moleküle alle gleichartig sind, dann geht die wechselseitige Cohäsion in die einfache direct über. Auf diese Weise kommen wir wieder auf die Zustandsgleichungen zurück.

Wir werden durch diese Untersuchung im Stande sein die Natur der Grösse, welche wir in der Clausius'schen Zustandsgleichung mit a bezeichneten, d. h. also der Constanten der inneren Cohäsion, etwas genauer festzustellen. Dann wird sich auch die Möglichkeit herausstellen, etwas über das Covolumen β (s. Formel 9) zu erfahren und seine physikalische Bedeutung aufzuklären. In Bezug auf diese Grösse sind wir sehr im Dunkeln; immerhin können wir sagen, dass β im allgemeinen, verglichen mit v, eine sehr kleine

Grösse ist, und können also schon jetzt eine kleine Umformung der Clausius'schen Zustandsgleichung vornehmen, indem wir $(v + \beta)^2$ entwickeln und das Glied mit β^2 vernachlässigen. Somit geht Gleichung (9) in folgende über:

$$\left[p + \frac{a}{T v^2 \left(1 + 2 \frac{\beta}{v}\right)} \right] (v - b) = RT \quad \ldots\ldots\ldots \quad (10)$$

Für sehr grosse Volumina wird die innere Cohäsion dem Quadrate des Volumens umgekehrt proportional sein, wie es von Van der Waals angenommen worden ist.

In dem zweiten Teil der folgenden Untersuchung werde ich mich dann mit dem zweiten Hauptfaktor beschäftigen und den Einfluss der Molekularausdehnung auf den Gesamtdruck eines Gasgemisches weiter zu verfolgen versuchen. Beides zusammen wird uns einige Aufschlüsse über das wirkliche Verhalten von Gasgemischen zum Dalton'schen Gesetze geben.

Ueber die Theorie der inneren Cohäsion.

Denken wir uns zwei Gase gegeben, die wir als Gas (1) und Gas (2) bezeichnen wollen; sei die gesamte Masse des ersten Gases M_1, die des zweiten M_2, die Masse ihrer Moleküle, resp. m_1 und m_2, die mittleren Geschwindigkeiten ihrer fortschreitenden Bewegung G_1 und G_2. Wir wollen ferner durch A_{21} die wechselseitige Cohäsion für das zweite Gas im ersten bezeichnen und ebenso durch A_{12} diejenige für das erste Gas im zweiten. A_{21} stellt also einfach diejenige Grösse dar, um welche der Partialdruck p_2 des zweiten Gases infolge der wechselseitigen Cohäsion erniedrigt wird. Demgemäss wäre die einfache Cohäsion des ersten Gases durch A_{11}, die des zweiten durch A_{22} zu bezeichnen. Nach der Clausius'schen Gleichung wäre

$$A_{11} = \frac{a_1}{T v^2 \left(1 + \frac{2 \beta_1}{v}\right)} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (10')$$

(Es möge hier nur erwähnt werden, dass wir bei der Berechnung des Partialdruckes z. B. des Gases (2) in einem Gemisch mit dem Gas (1) A_{21} sowohl wie A_{22} in Betracht ziehen müssen.)

Zu genauerer Betrachtung der Aenderungen in der Bewegung der Moleküle m_2 infolge der Einwirkung der Moleküle des Gases (1), greifen wir irgend ein Molekül m_2 heraus. Ganz zu Anfang dieses theoretischen Teiles meiner Abhandlung ist hervorgehoben worden, dass die Nachbarmoleküle nur dann eine Wirkung auf einander ausüben, wenn ihre gegenseitige Entfer-

nung kleiner ist als die sogenannte Wirkungsweite der Molekularkräfte. Diese Wirkungsweite wollen wir allgemein durch ρ bezeichnen. Handelt es sich um diejenige, in der ein Molekül m_1 auf ein solches m_2 wirkt, so bezeichnen wir sie durch ρ_{21}, im umgekehrten Fall mit ρ_{12}. Nach dem Gesetz der Action und Reaction ist offenbar

$$\rho_{12} = \rho_{21}$$

sodass also die Indices vertauscht werden können. In jedem einzelnen Gase möge die Wirkungsweite durch ρ_{11} und ρ_{22} bezeichnet werden.

Die ganze Untersuchung der inneren Cohäsion stützt sich auf die Recknagel'sche Vorstellung, dass ein Molekül m_2 des Gases (2), wenn es in hinreichender Nähe an einem Molekül m_1 des Gases (1) vorbeikommt, einen zeitlichen Verlust in seiner Bewegung erfährt. Infolgedessen wird das betrachtete Molekül m_2 in einer Sekunde weniger Stösse gegen die Wand ausüben, was unbedingt eine Verminderung des Gasdruckes zur Folge haben wird.

In welcher Weise dieser zeitliche Verlust in den Bewegungen der Moleküle des Gases (2) wirklich zu Stande kommt, darauf werde ich nicht weiter eingehen. Ohne irgend welche Hypothesen einzuführen, können wir a priori sagen, dass im Mittel dieser zeitliche Verlust in der Bewegung des Moleküls m_2 nur abhängig sein kann von seiner Geschwindigkeit G_2, von der Kraft mit welcher das Molekül m_1 auf m_2 einwirkt und von der Entfernung ρ_{21}, in welcher diese Kraft zuerst eine merkliche Grösse erreicht. Ueber diese Kraft F, mit welcher ein Molekül m_1 auf die Einheit der Masse einwirkt, wird gewöhnlich die Annahme gemacht, dass sie umgekehrt proportional der n^{ten} Potenz der Entfernung wirke; also:

$$F = \varkappa \cdot m_1 \frac{1}{r^n},$$

worin $\varkappa$ eine Constante bedeutet, die der Gravitationsconstante analog ist. Setzen wir für $\varkappa m_1$ einen Buchstaben k_1, sodass also

$$k_1 = \varkappa \cdot m_1$$

so ist

$$F = k_1 \frac{1}{r^n} \quad \ldots\ldots \quad (1)$$

Ich lasse die Frage offen, welcher Wert für n einzusetzen ist, ob die Moleküle einfach dem Newton'schen oder irgend einem anderen Gesetze folgen; darüber giebt es verschiedene Hypothesen.[1] Leiten wir nur die absoluten

---

[1] Z. B. Nach Sutherland: $n = 4$.
[Phil. Mag. (5), 22, p. 81, 1886; Beibl. XI, p. 319.
» (5), 24, pp. 113 und 168, 1887; Beibl. XII, p. 321.
» (5), 27, p. 305, 1889.] — Nach de Heen (Essai de physique

Dimensionen der Grössen k_1 und $\varkappa$ ab für verschiedene Annahmen über die Zahl n, da in der Folge wir von diesen Dimensionen Gebrauch machen müssen. F hat die Dimensionen einer Acceleration; es ist also

$$F = [L\ T^{-2}],^{1}$$

folglich ist für

$n = 2$	$k_1 = [L^3\ T^{-2}]$	$\varkappa = [L^3\ T^{-2}\ M^{-1}]$
$n = 3$	$k_1 = [L^4\ T^{-2}]$	$\varkappa = [L^4\ T^{-2}\ M^{-1}]$
$n = 4$	$k_1 = [L^5\ T^{-2}]$	$\varkappa = [L^5\ T^{-2}\ M^{-1}]$

Diese Annahme $F = \frac{k_1}{r^n}$ über die Form der Funktion F werden auch wir machen, zugleich aber wie andere Autoren, uns auf den nächstliegenden Fall beschränken, dass n eine ganze Zahl ist. Die Untersuchung selber wird uns schon ergeben, welchen Wert n unter dieser Voraussetzung haben muss.

Wäre die Bewegung der Moleküle des Gases (2) vollkommen frei, so würde sich nach dem bekannten Vorgang von Joule[2] und Krönig[3] der Partialdruck p_2 des Gases (2) einfach aus der Anzahl der Stösse der Moleküle berechnen lassen. Es wurde nämlich:

$$p_2 = \frac{1}{3} N_2\ m_2\ G_2{}^2,$$

wo N_2 die Anzahl Moleküle des Gases (2) in der Volumeneinheit bedeutet.

Bei Anwesenheit von N_1 Molekülen des Gases (1) in der Volumeneinheit wird jedoch, wie schon gesagt, die Anzahl der Stösse der Moleküle m_2 vermindert, folglich wird durch die Einwirkung dieser N_1 neuen Moleküle der Druck des Gases (2) gegen die Gefässwände um A_{21} kleiner ausfallen.

A_{21} ist eine Kraft (per Flächeneinheit), welche zu N_2 und N_1 proportional ist. Sie rührt davon her, dass jedes Molekül m_1 auf jedes Molekül m_2 pro Masseneinheit eine Kraft $\frac{k_1}{r^n}$ ausübt, falls nur $r < \rho_{21}$ ist. Wir können also, da wir nicht mit der Einheit der Masse, sondern mit Molekülen von der Masse m_2 zu thun haben, A_{21} durch folgende Formel darstellen:

---

comparée, Bruxelles 1883, p. 74): n = 7. Die Ableitung de Heen's halte ich jedoch für unrichtig. Wenn die Sache wirklich richtig behandelt wäre, so würde sich ergeben n = 5, statt n = 7, wie ich in der Zeitschrift für experimentale Physik und elementare Mathematik, herausgegeben in Kiew von E. Spatchinsky, Nr. 74, 1889, auseinandergesetzt habe.

[1] L = Länge, T = Zeit, M = Masse.

[2] Mem. of the Manch. lit. and phil. soc. 1851 (2), 9, p. 107.

[3] Pogg. Ann. 99 (1856), p. 315.

$$A_{21} = m_2 . N_2 N_1 . \Omega (G_2, \rho_{21}, k_1) \ldots\ldots (2),$$

wo Ω eine Funktion der drei Parameter G_2, ρ_{21} und k_1 bedeutet.

Es handelt sich jetst darum die Form dieser Funktion Ω zu bestimmen.

Diese Bestimmung stützt sich auf die synthetischen Eigenschaften der inneren Cohäsion und auf eine genauere Untersuchung der Abhängigkeit der Funktion Ω von den drei erwähnten Parametern.

In einer im Jahre 1889 in Wiedemann's Annalen erschienenen, sehr interessanten und wichtigen Abhandlung[1] hat P. Bohl nachgewiesen, dass auch die kleinsten Massenteilchen der Materie sich umgekehrt proportional dem Quadrate ihrer Entfernung anziehen; das Newton'sche Gesetz der Attraction also als ein allgemein gültiges Naturgesetz anzusehen ist. Betrachtungen über die Abhängigkeit der sogenannten Wirkungsweite der Molekularkräfte von der Natur des betreffenden Körpers haben mich zu demselben Resultat geführt;[2] dieser Schluss, den P. Bohl aus seinen theoretischen Untersuchungen gezogen hat, ist nicht blos vom physikalischen, sondern auch vom philosophischen Standpunkt aus sehr bedeutsam, da er zeigt, dass dieselben Gesetze, welche für die Himmelskörper gelten, auch die Bewegung der kleinsten Massenteilchen leiten.

Zunächst werde ich mich jedoch auf dieses Gesetz nicht stützen, sondern die Frage vollkommen offen lassen, welcher Wert für n in der Formel

$$F = \frac{k_1}{r^n}$$

eingesetzt werden muss. Es wird sich bei der Bestimmung der Form der Funktion Ω aus ihren Eigenschaften herausstellen, dass die Annahme $n = 2$ die einzig zulässige ist. Damit werden wir noch einen Beweis für die Allgemeingültigkeit des Newton'schen Gesetzes erhalten.

Worauf es bei dieser Bestimmung wesentlich ankommt, ist, dass ρ_{21} eine von Zeit und Masse unabhängige Grösse ist; sie hat die Dimensionen einer Länge:

$$\rho_{21} = [L];$$

dass ferner k_1 in seinen Dimensionen, wie wir oben (p. 108) gesehen haben, ebenfalls von der Masse unabhängig ist, obgleich es die Masse m_1 des Moleküls als Faktor enthält, da

$$k_1 = \varkappa \cdot m_1 \quad ^3$$

Die Erwägung dieser beiden wichtigen und für unseren Zweck so günstigen Umstände ermöglicht es uns, mit Hülfe der oben (p. 105) aufgestellten syn-

---

[1] Das Gesetz der molekularen Attraction, Wiedem. Ann. XXXVI (1889), p. 334.

[2] Zeitschr. für phys. Chemie IV, 4 (1889), p. 417.

[3] $\varkappa$ ist aber eine Grösse, welche einer Masse umgekehrt proportional ist.

thetischen Eigenschaften der inneren Cohäsion die wirkliche oder wenigstens die einfachste Form der Funktion Ω festzustellen. Je kleiner ausserdem die Wirkungsweite ρ_{21} ist, desto kleiner muss auch die Cohäsion sein, und mit verschwindendem ρ_{21} muss auch die Cohäsion offenbar schwinden; denn $\rho_{21} = 0$ heisst einfach, dass die Moleküle keine anziehende Wirkung mehr aufeinander ausüben, also auch keine Cohäsion mehr existieren kann.

Wir haben gefunden

$$A_{21} = m_2 N_2 N_1 \cdot \Omega (G_2, \rho_{21}, k_1)$$

A_{21} hat dieselben Dimensionen wie p_2, d. h. diejenigen eines Druckes (Kraft per Flächeneinheit)

$$A_{21} = [MLT^{-2} \cdot L^{-2}] = [ML^{-1}T^{-2}]$$

N_1 und N_2 bezeichnen die Anzahl der Moleküle in der Volumeneinheit; ihre Dimensionen sind also offenbar:

$$N_1 = [L^{-3}] \qquad N_2 = [L^{-3}]$$

und da

$$m_2 = [M]$$

so ergiebt sich für Ω

$$\Omega = [L^5T^{-2}] \ldots\ldots\ldots (3).$$

Da wir so die Dimensionen von Ω kennen, gehen wir in der Bestimmung der Form dieser Funktion weiter. Die erste Haupteigenschaft der inneren Cohäsion bestand, wie wir gesehen haben, darin, dass sie (die einfache und die wechselseitige) von der Anziehung der Moleküle abhängt und folglich mit dieser, also mit k_1, verschwindet. Da aber

$$k_1 = \varkappa \cdot m_1$$

so muss, damit A_{21} zugleich mit m_1 verschwindet, Ω diese Grösse in irgend einer Potenz als Faktor enthalten.[1] Wir werden verschiedene Fälle unterscheiden müssen bezüglich der Art der gegenseitigen Einwirkung der Moleküle.

Erste Hypothese: $n = 2$. Dann wird wie wir früher gesehen haben (p. 108)

$$k_1 = \varkappa \cdot m_1 = [L^3T^{-2}]$$

Nun können folgende Möglichkeiten eintreten

1. Fall. Sei

$$\Omega = k_1 \cdot \Gamma$$

[1] Der Exponent der Potenz muss eine ganze Zahl sein, denn Ω ist der Natur der Sache nach eine einwertige Funktion von k_1 und kann also, in eine Reihe entwickelt, nicht nach gebrochenen Potenzen von k_1 fortschreiten.

Wenn wir die einfachste Form der Funktion Ω bestimmen wollen, wobei sie sich auf ein einziges Glied reduciert, kann Γ nur eine Funktion von ρ_{21} und G_2 sein. Die Dimensionen von Γ in diesem Falle sind

$$\Gamma = [L^2]$$

Da Γ sich von der Zeit T unabhängig erweist, so kann es G_2 nicht enthalten (ρ_{21} hängt von der Zeit nicht ab). Da aber G_2 der Quadratwurzel der absoluten Temperatur proportional ist, so wäre Ω und damit auch A_{21} von der Temperatur unabhängig, was wegen der zweiten synthetischen Haupteigenschaft der Cohäsion unmöglich ist. Unsere Annahme ist also unzulässig.

2. Fall. Wenn

$$\Omega = k_1^2 \cdot \Gamma$$

so wird

$$\Gamma = [T^2 L^{-1}]$$

Da Γ nur G_2 und ρ_{21} enthält, wobei eine dieser Grössen von der Zeit unabhängig ist, so kann T nur in der Verbindung mit L^{-1} auftreten, da

$$G_2 = [L \cdot T^{-1}]$$

Also muss sein

$$\Gamma = \left[\frac{L}{L^2 T^{-2}}\right]$$

Dies giebt uns ein Mittel, G_2 und ρ_{21} zu trennen; Γ nimmt also folgende Form an

$$\Gamma = C \frac{\rho_{21}}{G_2^2}$$

worin C = const. ist. Hieraus folgt

$$\Omega = C \cdot k_1^2 \frac{\rho_{21}}{G_2^2} = C \cdot \varkappa^2 \cdot m_1^2 \frac{\rho_{21}}{G_2^2}$$

und

$$A_{21} = C \varkappa^2 \cdot N_2 N_1 \cdot m_2 \cdot m_1^2 \frac{\rho_{21}}{G_2^2} \quad \ldots\ldots (4)$$

Diese Formel giebt alle Eigenschaften der inneren Cohäsion wieder; A_{21} schwindet mit m_2, m_1 und ρ_{21}; mit steigender Temperatur, d. h. mit wachsendem G_2 nimmt es ab. Daraus kann aber noch nicht geschlossen werden, dass Formel (4) wirklich die innere Cohäsion darstellt; auch die übrigen Annahmen müssen untersucht werden.

3. Fall. Wenn

$$\Omega = k_1^3 \cdot \Gamma$$

so wird

$$\Gamma = [T^4 L^{-4}]$$

Daraus ergiebt sich auf dieselbe Weise wie früher, dass Γ nur G_2 enthält, nicht aber ρ_{21}, was offenbar unmöglich ist, da Ω mit ρ_{21} zugleich schwinden muss.

4. Fall. Für

$$\Omega = k_1^4 \cdot \Gamma$$

wird

$$\Gamma = [T^6 L^{-7}] = \left[\frac{1}{L^6 \cdot T^{-6}} \cdot \frac{1}{L}\right]$$

Wir können wiederum G_2 und ρ_{21} trennen, und dann nimmt Γ folgende Form an

$$\Gamma = C \cdot \frac{1}{\rho_{21}} \cdot \frac{1}{G_2^6}$$

Hier kann unmöglich Ω zugleich mit ρ_{21} schwinden, also ist auch diese vierte Annahme unzulässig.

Alle folgenden Annahmen liefern Resultate, welche mit jener Eigenschaft der inneren Cohäsion im Widerspruch stehen; denn ρ_{21} würde im Ausdrucke für Γ immer im Nenner vorkommen. Von allen diesen Fällen ist also nur der zweite zulässig.

Zweite Hypothese: $n = 3$. Hier werden die Dimensionen von k_1 andere sein. Wir sahen oben (p. 108), dass für $n = 3$

$$k_1 = [L^4 T^{-2}]$$

Mit diesem k_1 sind dieselben Rechnungen durchzuführen wie eben

1. Fall. Sei

$$\Omega = k_1 \Gamma;$$

daraus folgt wegen (3)

$$\Gamma = [L]$$

Danach wäre Γ und folglich auch die Cohäsion von der Temperatur unabhängig, was den Erfahrungsthatsachen widerspricht.

2. Fall. Für

$$\Omega = k_1^2 \Gamma$$

ist

$$\Gamma = [L^{-3} T^2] = \left[L^{-1} \cdot \frac{1}{L^2 T^{-2}}\right]$$

also

$$\Gamma = C \cdot \frac{1}{G_2^2} \cdot \frac{1}{\rho_{21}}$$

Auch dies ist unzulässig, denn Γ muss mit ρ_{21} verschwinden.

3. Fall.

$$\Omega = k_1^3 \cdot \Gamma$$
$$\Gamma = [L^{-7}\ T^4]$$
$$\Gamma = C \cdot \frac{1}{G_2^4} \cdot \frac{1}{\rho_{21}^3}$$

was ebenfalls unmöglich ist. Alle folgenden Annahmen führen offenbar auch zu unzulässigen Resultaten, da ρ_{21} im Ausdrucke für Γ immer im Nenner vorkommt. Die Hypothese $n = 3$ führt also zu keinem Ausdruck, welcher die Eigenschaften der inneren Cohäsion wiedergäbe.

Dritte Hypothese: $n = 4$. Für diesen Fall ist

$$k_1 = [L^5\ T^{-2}]$$

1. Fall.

$$\Omega = k_1 \Gamma$$
$$\Gamma = [L^0\ T^0]$$

Γ erweist sich als constant, was offenbar unmöglich ist.

2. Fall.

$$\Omega = k_1^2 \Gamma$$
$$\Gamma = [L^{-5}\ T^2] = \left[L^{-3} \cdot \frac{1}{L^2\ T^{-2}}\right]$$

also

$$\Gamma = C \cdot \frac{1}{G_2^2} \cdot \frac{1}{\rho_{21}^3}$$

Ein Verschwinden von Γ zugleich mit ρ_{21} ist unmöglich. Diese und alle anderen Annahmen führen daher offenbar wieder zu unzulässigen Resultaten. Also ist auch die Hypothese $n = 4$ ausgeschlossen.

Wir brauchen diese Untersuchung nicht weiter fortzusetzen, da ohne weiteres einleuchtet, dass alle folgenden Annahmen $n = 5$, $n = 6$, u. s. w. Ausdrücke liefern, welche sich mit den Eigenschaften der inneren Cohäsion nicht in Einklang bringen lassen. Von allen unseren Hypothesen erweist sich also nur die erste ($n = 2$) zulässig, und auch hier nur der zweite Fall ($\Omega = k_1^2 \Gamma$), welcher uns zu Formel (4) geführt hat.

Damit haben wir auf diesem Wege nicht nur eine neue Bestätigung des schönen von P. Bohl gefundenen Resultats gefunden, dass nämlich auch die Moleküle in ihrer wechselseitigen Anziehung dem Newton'schen Gesetze folgen, sondern auch einen vorläufigen Ausdruck für die wechselseitige Cohäsion. Doch muss dieser Ausdruck noch etwas weiter durchgebildet werden. Wir haben also gefunden:

$$A_{21} = C \cdot \varkappa^2 N_2 N_1 m_2 m_1^2 \frac{\rho_{21}}{G_2^2} \quad \ldots \ldots \quad (4')$$

Nun ist aber die Geschwindigkeit der Moleküle eines Gases der Quadratwurzel aus der absoluten Temperatur T direct, und der aus der Masse eines Moleküls umgekehrt proportional. Somit können wir schreiben

$$G_2 = \text{Const.} \frac{\sqrt{T}}{\sqrt{m_2}}$$

Anderseits ist, wenn wir die gesamte Masse des ersten und zweiten Gases mit M_1 und M_2, und das von der Mischung eingenommene Volumen mit v bezeichnen

$$N_1 = \frac{M_1}{m_1} \frac{1}{v} \qquad N_2 = \frac{M_2}{m_2} \frac{1}{v}$$

Setzen wir dies alles in (4') ein, so erhalten wir

$$A_{21} = \text{Const.} M_1 M_2 \frac{m_1 m_2}{v^2} \cdot \frac{\rho_{21}}{T} \quad \ldots \ldots \quad (5)$$

Dies ist der theoretisch abgeleitete, wenn auch noch nicht vollkommene Ausdruck für die wechselseitige Cohäsion. Aus ihm erhalten wir die wechselseitige Cohäsion des ersten Gases im zweiten einfach durch Vertauschung der Indices; A_{21} ist eine symmetrische Funktion bezüglich der Gase (1) und (2), somit erhalten wir

$$A_{21} = A_{12}$$

Formel (5) liefert uns zugleich einen Ausdruck für die einfache innere Cohäsion des ersten oder des zweiten Gases. Setzen wir die Indices einander gleich, so folgt

$$\left.\begin{aligned} A_{11} &= \text{Const.} M_1^2 \cdot \frac{m_1^2}{v^2} \cdot \frac{\rho_{11}}{T} \\ A_{22} &= \text{Const.} M_2^2 \cdot \frac{m_2^2}{v^2} \cdot \frac{\rho_{22}}{T} \end{aligned}\right\} \quad \ldots \ldots \quad (6)$$

Diese Formeln stehen in Uebereinstimmung mit dem Clausius'schen Ausdruck für die innere Cohäsion (F. 10′ p. 106), wenn man in ihm β_1 gegen v vernachlässigt. Wir sehen in der That, dass die innere Cohäsion der absoluten Temperatur umgekehrt proportional sein muss. Ausserdem erfahren wir mittels (6) etwas über die Natur der charakteristischen Constanten der inneren Cohäsion a_1 (Form. 10′). Je grösser die Masse der Moleküle, desto grösser muss auch diese Constante sein; für Wasserstoffmoleküle, deren Masse verhältnismässig sehr klein ist, wird auch bekanntlich die Cohäsionsconstante sehr klein. Auf diese Vergleichung kommen wir bald wieder zurück, wenn wir den vollständigen Ausdruck für die wechselseitige und einfache Cohäsion gewonnen haben.

Es handelt sich nämlich noch darum, die Cohäsion in einer anderen Richtung weiter zu verfolgen, um einige Klarheit über die Natur der Grösse zu verbreiten, welche in der Clausius'schen Gleichung (9) (p. 103) mit β bezeichnet worden ist. Zu diesem Zweck betrachten wir die wechselseitige Cohäsion bei sehr kleinem Volumen des Gasgemisches. Diese Untersuchung macht keinen Anspruch auf Vollständigkeit und Strenge; doch hilft sie uns eine physikalische Vorstellung über jene Grösse β zu gewinnen, und zeigt uns zugleich, aus welchen theoretischen Gründen dieselbe in dem allgemeinen Ausdruck für die innere Cohäsion eingeführt werden muss. Wenn das Volumen v klein ist, so ist auch die Entfernung zweier Moleküle des ersten Gases, welche wir mit λ_1 bezeichnen wollen, sehr klein. Denken wir uns nun um das Molekül m_1 eine Kugel beschrieben mit dem Halbmesser λ_1 ($m_1 . m_1' = \lambda_1$ cf. Fig. 12). Zunächst muss nun festgestellt werden, was eigentlich unter Wirkungsweite verstanden werden soll. In einer früheren Abhandlung[1] habe ich folgende Definition dafür gegeben, welche den Vorzug einer reellen, physikalischen Bedeutung besitzt: Die Wirkungsweite ist diejenige Entfernung, in welcher z w e i sich anziehende Moleküle sich befinden müssen, damit die zwischen ihnen wirkende anziehende Kraft unter eine bestimmte, feste, aber doch beliebig angebbare Grenze sinkt. Das ist die Wirkungsweite, welche in den Ausdrücken für die wechselseitige und einfache Cohäsion (5 und 6) vorkommt. Wenn die Entfernung λ_1 zweier Moleküle des ersten Gases sehr klein ist, so wird auch das Nachbarmolekül m'_1 auf m_2 wirken. Da ρ_{21} immer sehr klein ist gegen λ_1 so können wir uns einfach denken, dass durch das Vorhandensein anderer Nachbarmoleküle die Wirkungsweite ρ_{21}, wie sie eben definiert wurde, etwas kleiner ausfällt. In der That, wenn ein anderes Molekül m'_1 sich in der Nähe von m_2 befindet, so wird die Kraft, mit welcher m_2 nach m_1 hingezogen wird, schon in einer kleineren Entfernung als ρ_{21} unter die bestimmte Grenze sinken, von welcher in der Definition der Wirkungsweite die Rede ist, und die wir mit ε bezeichnen wollen. Anders ausgesprochen hat die Einwirkung von Nachbarmolekülen den gleichen Effekt, als ob die Wirkungsweite etwas kleiner wäre.

Zur Beantwortung der Frage, um wie viel die Wirkungsweite verkleinert werden muss, setzen wir wieder allgemein die Kraft, mit der zwei Moleküle sich anziehen, der n^{ten} Potenz ihrer Entfernung r umgekehrt proportional; dann ist

$$m_2 F = \varkappa \cdot \frac{m_1 m_2}{r^n}$$

worin $\varkappa$ einen Proportionalitätsfaktor bedeutet. Bezeichnen wir die normale

[1] Zeitschr. für phys. Chemie IV, 4 (1889), p. 417.

Wirkungsweite beim Vorhandensein von nur zwei Molekülen durch R_{21}, so haben wir nach der Definition der Wirkungsweite

$$\varepsilon = \varkappa \cdot \frac{m_1 m_2}{R_{21}{}^n}$$

oder

$$R_{21} = \left[\varkappa \cdot \frac{m_1 m_2}{\varepsilon} \right]^{\frac{1}{n}} \quad \ldots\ldots (7)$$

Denken wir uns einen Kegel mit geringer Oeffnung ω, dessen Spitze sich in m_2 befindet, und legen wir ferner eine Kugelfläche in einem kleinen Abstand δ von derjenigen, welche durch m'_1 geht. Statt das einzige Molekül m_1' zu betrachten, betrachten wir die Gesamtheit derjenigen Moleküle, welche sich in dem so entstandenen Volumen V befinden könnten, oder besser gesagt diesem Volumen V entsprechen. Da ρ_{21} gegen λ_1 immer sehr klein ist, können wir in erster Annäherung annehmen, dass sie sich alle in der Entfernung $\lambda_1 — \rho_{21}$ von m_2 befinden.

Wir gehen nun zu der wirklichen Bestimmung der in der Formel (5) vorkommenden Grösse ρ_{21} über. Der Definition der Wirkungsweite gemäss bestimmt sich ρ_{21} aus der folgenden Gleichung

$$\varepsilon = \varkappa \frac{m_1 m_2}{\rho_{21}{}^n} - \varkappa \cdot \frac{m_1 m_2 N_1 \cdot \omega \cdot \delta (\lambda_1 - \rho_{21})^2}{(\lambda_1 - \rho_{21})^n}$$

worin $N_1 \omega\delta (\lambda_1 - \rho_{21})^2$ die Anzahl der Moleküle in dem Volumenelement V darstellt. Daraus ergiebt sich mit Berücksichtigung von (7)

$$\rho_{21} = \frac{R_{21}}{\left[1 + N_1 \omega \delta \cdot \frac{\lambda_1{}^2 R_{21}{}^n}{\lambda_1{}^n} \cdot \frac{\left(1 - \frac{\rho_{21}}{\lambda_1}\right)^2}{\left(1 - \frac{\rho_{21}}{\lambda_1}\right)^n} \right]^{\frac{1}{n}}}$$

Da $\frac{R_{21}}{\lambda_1}$ und à fortiori $\frac{\rho_{21}}{\lambda_1}$ sehr kleine Grössen sind, so können wir $\frac{\rho_{21}}{\lambda_1}$ in den Klammerausdrücken vernachlässigen; bedenkt man ferner, dass

$$N_1 \lambda_1{}^3 = 1$$

so erhält man

$$\rho_{21} = \frac{R_{21}}{\left[1 + \frac{\text{const.}}{n} \cdot \frac{R_{21}{}^n}{\lambda_1{}^{n+1}} \right]} \quad \ldots\ldots (8)$$

Bezeichnet v das von der Mischung eingenommene Volumen, so ist

$$N_1 = \frac{M_1}{m_1} \cdot \frac{1}{v}$$

also

$$\frac{1}{\lambda_1^{n+1}} = \left(\frac{M_1}{m_1} \cdot \frac{1}{v}\right)^{\frac{n+1}{3}}$$

Setzt man dies in (8) ein, so folgt

$$\rho_{21} = \frac{R_{21}}{1 + \text{Const. } R_{21}^{n} \left(\frac{M_1}{m_1} \cdot \frac{1}{v}\right)^{\frac{n+1}{3}}}$$

Früher fanden wir $n = 2$; es folgt $\frac{n+1}{3} = 1$; ersetzt man endlich R_{21} durch seinen Wert aus (7), und zieht alle constanten Grössen zusammen, so erhält man für ρ_{21} folgende Schlussformel

$$\rho_{21} = \text{Const.} \frac{(m_1 m_2)^{1/2}}{1 + \text{const.} \frac{M_1 m_2}{v}} \quad \ldots\ldots\ldots (9).$$

Führen wir dies in die Formeln (5) und (6) ein, so erhalten wir schliesslich folgende vier allgemeine Formeln für die wechselseitige und die einfache Cohäsion :

$$\left.\begin{aligned} A_{21} &= C \cdot M_1 M_2 \cdot \frac{(m_1 m_2)^{3/2}}{v^2} \cdot \frac{1}{T} \cdot \frac{1}{1 + C_1 \cdot M_1 m_2 \frac{1}{v}} \\ A_{12} &= C \cdot M_1 M_2 \cdot \frac{(m_1 m_2)^{3/2}}{v^2} \cdot \frac{1}{T} \cdot \frac{1}{1 + C_1 \cdot M_2 m_1 \frac{1}{v}} \end{aligned}\right\} \quad \ldots\ldots (10)$$

$$\left.\begin{aligned} A_{11} &= C \cdot M_1^2 \cdot \frac{m_1^3}{v^2} \cdot \frac{1}{T} \cdot \frac{1}{1 + C_1 \cdot M_1 m_1 \frac{1}{v}} \\ A_{22} &= C \cdot M_2^2 \cdot \frac{m_2^3}{v^2} \cdot \frac{1}{T} \cdot \frac{1}{1 + C_1 \cdot M_2 m_2 \frac{1}{v}} \end{aligned}\right\} \quad \ldots\ldots (11)$$

worin C und C_1 gewisse Constanten bedeuten. Die Formeln (11) stimmen mit dem Clausius'schen Ausdruck für die innere Cohäsion (Formel 10′ p. 106) überein ; sie geben Aufschlüsse über die Natur der Grössen a und β in (10′).

Gehen wir zunächst auf den Ausdruck für die einfache Cohäsion näher ein. In der Clausius'schen Formel ist als Volumeneinheit dasjenige Volumen angenommen, welches die gegebene Masse des Gases bei O° und dem Druck einer Atmosphäre einnehmen würde. Dieses Volumen $(v_1)_0$ bestimmt sich offenbar aus der Formel

$$M_1 = 0{,}001293 \cdot \delta_1 \frac{(v_1)_o}{g}$$

wo δ_1 das specifische Gewicht, und g die Beschleunigung der Schwere bedeutet. Anderseits ist δ_1 der Masse des Moleküls direct proportional, und wir erhalten somit

$$(v_1)_o = c' \cdot \frac{M_1}{m_1}$$

worin $c' = \text{const.}$ Dividiert man in der Clausius'schen Formel (10′) überall v durch $(v_1)_o$, so ist eine directe Vergleichung der beiden Ausdrücke für die einfache Cohäsion möglich. Nach Clausius ist die einfache Cohäsion

$$A_{11} = \frac{a_1 c'^2}{v^2} \cdot \frac{M_1^2}{m_1^2} \cdot \frac{1}{T} \cdot \frac{1}{1 + 2\beta_1 c' \frac{M_1}{m_1} \cdot \frac{1}{v}}$$

Formel (11) anderseits giebt

$$A_{11} = \frac{C}{v^2} \cdot M_1^2 \, m_1^3 \cdot \frac{1}{T} \cdot \frac{1}{1 + C_1 M_1 m_1 \frac{1}{v}}$$

Aus dem Vergleich beider Ausdrücke ergiebt sich

$$a_1 = \text{Const. } m_1^5 \qquad \beta_1 = \text{Const. } m_1^2 \ldots\ldots (12)$$

und damit ist die Natur der Grössen a und β klargelegt. Um diese Beziehung einer experimentellen Prüfung zu unterwerfen, müssten zuverlässige Data für die Zahlenwerte vorliegen. Leider sind alle Angaben über diese Grössen sehr unsicher, wie sich aus einer Zusammenstellung der nach verschiedenen Methoden berechneten Werte von a ergiebt.[1] Anderseits kann man, wie dies von Wüllner[2] für Kohlensäure nachgewiesen ist, durch eine simultane Aenderung der Coefficienten a und b in der Van der Waals'schen Gleichung eine eben so gute Uebereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung erreichen. Deshalb ist auf die absoluten Werte von a und β kein besonderes Gewicht zu legen, und es kann sich also nur um eine ganz oberflächliche Prüfung der Relationen (12) handeln. Trotzdem werden wir sehen, dass im allgemeinen mit der Masse der Moleküle eines Gases auch die charakteristischen Coefficienten a und β grösser werden.

In der folgenden Tabelle sind die Werte der Coefficienten a und β für

---

[1] O. E. Meyer, Kinetische Theorie der Gase, p. 75. (Hier ist jedoch zu beachten, dass zuweilen die Grössen in verschiedenen Einheiten ausgedrückt sind.) Van der Waals, Orig. Abhandlung.

[2] Lehrbuch der Experimentalphysik, 4. Aufl. III, p. 111.

einige Gase zusammengestellt; es sind die Werte, welche von Sarrau[1] aus den Beobachtungen Amagats über die Compressibilität der Gase berechnet worden sind. Sarrau bemerkt selbst, dass einige dieser Zahlen infolge der Schwierigkeit solcher Bestimmungen als blos angenähert richtig zu betrachten sind.

	a	β	Molekulargewicht.
Wasserstoff	0,055	— 0,000430	2
Stickstoff	0,446	+ 0,000263	28,0
Sauerstoff	0,548	0,000686	31,9
Grubengas	0,930	0,000840	16,0
Kohlensäure	2,092	0,000949	43,9
Aethylen	2,688	0,001919	27,9

Wir ersehen hieraus, dass für die permanenten Gase und Kohlensäure mit wachsendem Molekulargewicht auch a und β wachsen. Eine Ausnahme machen Grubengas und Aethylen, aber diese Anomalie kann, wie mir scheint, ohne besondere Schwierigkeit erklärt werden. Es ist bekannt, dass bei organischen Verbindungen Polymerisationserscheinungen mit besonderer Vorliebe auftreten; nun sind die Zahlen für Grubengas und Aethylen aus Beobachtungen bei sehr hohem Drucke abgeleitet. Der Druck betrug im Minimum für Grubengas 40 Atm., für Aethylen 33 Atm., und stieg bis auf 200, resp. 210 Atm. Es ist sehr wohl möglich, dass bei so hohen Drucken die Moleküle der beiden organischen Verbindungen sich teilweise zu Molekülcomplexen vereinigt haben, und so mit einer grösseren Masse auftreten. Jedenfalls haben aber die Zahlen a und β genau denselben Verlauf; grösseren a entsprechen grössere β, wie es die entwickelte Theorie erfordert. Der sehr kleine Wert von a für Wasserstoff erklärt sich ganz einfach aus der sehr kleinen Masse des Wasserstoffmoleküls; manche Autoren setzen diese Cohäsionsconstante für Wasserstoff einfach gleich Null. Dass β für Wasserstoff einen negativen Wert besitzt, ist nicht von Bedeutung; denn wie Sarrau ausdrücklich bemerkt,[2] sind diese Zahlen für Wasserstoff nur ganz angenähert richtig. Das negative β ist so zu interpretieren, dass auch das Covolumen β für Wasserstoff sehr klein, und zwar fast gleich Null ist, wie dies auch wegen der geringen Masse der Wasserstoffmoleküle nach der vorgeführten Theorie zu erwarten war.

Ehe wir zu dem zweiten Abschnitt übergehen, und den Einfluss der Mokularausdehnung auf den Druck eines Gasgemisches untersuchen, wollen wir die Formeln (10) und (11) in eine andere, für die weiter durchzuführenden Rechnungen bequemere Form bringen. Wir führen in den-

---

[1] C. R. 94 (1882), p. 847.

[2] «La détermination de a et de β est très incertaine» C. R 94 (1882) p. 846.

selben statt der Massen M_1 und M_2 die Volumina $(v_1)_0$ und $(v_2)_0$ ein, welche beide Gase bei 0° unter dem Drucke einer Atmosphäre einnehmen würden, und bringen diese Cohäsionsformeln in die Gestalt, die Clausius ihnen zuerst gegeben hat, also in die Form

$$A = \frac{a}{T} \cdot \frac{1}{\left(\frac{v}{v_0} + \beta\right)^2}$$

Da

$$M_1 = \frac{1}{c'} \cdot m_1 (v_1)_0 \qquad M_2 = \frac{1}{c'} \cdot m_2 (v_2)_0$$

so folgt aus (11)

$$\left.\begin{aligned} A_{22} &= \frac{C}{c'^2} \cdot \frac{m_2{}^5}{T} \cdot \frac{1}{\left[\frac{v}{(v_2)_0} + \frac{C_1}{2c'} \cdot m_2{}^2\right]^2} \\ A_{11} &= \frac{C}{c'^2} \cdot \frac{m_1{}^5}{T} \cdot \frac{1}{\left[\frac{v}{(v_1)_0} + \frac{C_1}{2c'} \cdot m_1{}^2\right]^2} \end{aligned}\right\} \quad \ldots\ldots (11')$$

ebenso aus (10)

$$\left.\begin{aligned} A_{21} &= \frac{C}{c'^2} \cdot \frac{(m_1 m_2)^{5/2}}{T} \cdot \frac{(v_1)_0}{(v_2)_0} \cdot \frac{1}{\left[\frac{v}{(v_2)_0} + \frac{C_1}{2c'} \cdot m_1 m_2 \frac{(v_1)_0}{(v_2)^0}\right]^2} \\ A_{12} &= \frac{C}{c'^2} \cdot \frac{(m_1 m_2)^{5/2}}{T} \cdot \frac{(v_2)_0}{(v_1)_0} \cdot \frac{1}{\left[\frac{v}{(v_1)_0} + \frac{C_1}{2c'} \cdot m_1 m_2 \frac{(v_2)_0}{(v_1)_0}\right]^2} \end{aligned}\right\} \quad \ldots (10')$$

Führen wir für die einfache und wechselseitige Cohäsion die folgenden Bezeichnungen ein, welche den Clausius'schen analog sind :

$$\left.\begin{aligned} A_{22} &= \frac{a_2}{T} \cdot \frac{1}{\left[\frac{v}{(v_2)_0} + \beta_2\right]^2} \\ A_{11} &= \frac{a_1}{T} \cdot \frac{1}{\left[\frac{v}{(v_1)_0} + \beta_1\right]^2} \\ A_{21} &= \frac{a_{21}}{T} \cdot \frac{1}{\left[\frac{v}{(v_2)_0} + \beta_{21}\right]^2} \\ A_{12} &= \frac{a_{12}}{T} \cdot \frac{1}{\left[\frac{v}{(v_1)_0} + \beta_{12}\right]^2} \end{aligned}\right\} \quad \ldots\ldots\ldots (13).$$

so ergiebt sich durch Vergleichung mit (10′) und (11′)

$$\left.\begin{aligned} a_{21} &= \sqrt{a_1 a_2}\,\frac{(v_1)_0}{(v_2)_0} & \beta_{21} &= \sqrt{\beta_1 \beta_2}\cdot\frac{(v_1)_0}{(v_2)_0} \\ a_{12} &= \sqrt{a_1 a_2}\,\frac{(v_2)_0}{(v_1)_0} & \beta_{12} &= \sqrt{\beta_1 \beta_2}\cdot\frac{(v_2)_0}{(v_1)_0} \end{aligned}\right\} \quad \ldots (14)$$

Auf diese Form gebracht haben die Cohäsionsformeln eine symmetrische und auch für die Berechnung sehr bequeme Gestalt.

Diese Grössen a_2, a_1, β_2, β_1, sind für jeden einzelnen Körper als bekannt vorauszusetzen. Aus ihnen berechnen sich nach den Formeln (14) die Constanten der wechselseitigen Cohäsion (a_{21}, a_{12}, β_{21}, β_{12}) und zwar in sehr einfacher Weise. Von diesen Formeln werden wir im Folgenden Gebrauch machen.

Bemerkung. Es muss hier bemerkt werden, dass alles über die Covolumina β gesagte blos als angenähert richtig zu betrachten ist. Wahrscheinlich ist β keine Constante; da es jedoch immer sehr klein ist, kommt es nicht sehr auf die genaue Kenntnis dieser Grösse an.

Ueber den Einfluss der Molekularausdehnung auf den Druck eines Gasgemisches.

Um den Einfluss der räumlichen Ausdehnung der Moleküle auf den Druck eines Gases zu bestimmen, wollen wir dem von Van der Waals [1] eingeschlagenen Weg folgen. Wir gehen dabei von dem Gas mit dem Index (2) aus. Seine gesamte Masse bezeichnen wir wie früher mit M_2, sein Volumen mit v; sei ferner m_2 die Masse seines Moleküls, ξ_2 dessen Durchmesser, λ_2 der mittlere Abstand der Moleküle, wobei

$$N_2\,\lambda_2{}^3 = 1$$

wofern N_2 die Anzahl der Moleküle in der Volumeneinheit bedeutet. N_2 berechnet sich offenbar aus der Gleichung

$$N_2\,m_2\,v = M_2 \quad \ldots\ldots\ldots (15)$$

Die entsprechenden Bezeichnungen sollen auch für das erste Gas gelten. Wenn das Gas (2) allein vorhanden ist, so ist bekanntlich die mittlere Weglänge der Moleküle dieses Gases

---

[1] Continuität etc. p. 44.

$$l'_2 = \frac{\lambda_2^3}{\sqrt{2} \cdot \pi \xi_2^2}$$

Dieser Ausdruck wäre richtig, wenn die sich bewegenden Moleküle keine Ausdehnung in der Richtung ihrer Bewegung hätten, in der That wird aber die wirkliche mittlere Weglänge, die wir mit l_2 bezeichnen wollen, etwas kleiner ausfallen, wobei nach Van der Waals

$$l_2 = l'_2 - \frac{1}{2} \xi_2$$

Hieraus erhalten wir

$$\frac{l_2}{l'_2} = \frac{\lambda_2^3 - \frac{\sqrt{2}}{2} \pi \xi_2^3}{\lambda_2^3}$$

oder wegen (15)

$$\frac{l_2}{l'_2} = \frac{\frac{m_2}{M_2} v - \frac{\sqrt{2}}{2} \pi \xi_2^3}{\frac{m_2}{M_2} v} = \frac{v - \frac{\sqrt{2}}{2} \pi \frac{M_2}{m_2} \cdot \xi_2^3}{v}$$

Da der Druck eines Gases der Anzahl der Stösse direct oder der mittleren Weglänge umgekehrt proportional ist, so erhalten wir unmittelbar als Verallgemeinerung und Vervollständigung des Boyle-Mariotte'schen Gesetzes folgenden Ausdruck

$$(p_2 + A_{22}) \left(v - \frac{\sqrt{2}}{2} \pi \cdot \frac{M_2}{m_2} \xi_2^3 \right) = R_2 T \text{ [1]}$$

Gehen wir nun zu dem Gasgemisch über, so wird die Anzahl C_2 der Stösse, welche ein Molekül des zweiten Gases durch die übrigen Moleküle der beiden Gase erleidet, durch die Formel wiedergegeben:

$$C_2 = \pi G_2 \left[\sqrt{2} N_2 \xi_2^2 + \sqrt{\frac{m_1 + m_2}{m_1}} \cdot N_1 \cdot \sigma^2 \right] \ldots \quad (16)$$

worin G_2 die mittlere Geschwindigkeit der Moleküle des Gases (2) bedeutet und

$$\sigma = \frac{1}{2} (\xi_1 + \xi_2) \ldots \quad (17)$$

Auf die Ableitung dieser Formel kann ich hier nicht eingehen. Man findet die nötigen Entwickelungen in O. E. Meyer's kinetischer Theorie der Gase (Breslau 1877) p. 298.

---

[1] Continuität etc. p. 56.

Wenn

$$\left.\begin{aligned} \mu_2 &= \pi \sqrt{2} \cdot N_2 \, \xi_2{}^2 \\ \mu_1 &= \pi \sqrt{\frac{m_1 + m^2}{m_1}} \, N_1 \cdot \sigma^2 \end{aligned}\right\} \quad \ldots \quad (18)$$

gesetzt wird, so ist $\mu_2 G_2$ und $\mu_1 G_2$ die Anzahl der Stösse, welche das betrachtete Molekül durch die übrigen Moleküle des zweiten, resp. ersten Gases erfährt.

Wenn wir die mittlere Weglänge dər Moleküle des Gases (2) im Gasgemisch mit L'_2 bezeichnen, so ist, abgesehen von der Ausdehnung der Moleküle,

$$C_2 \, L'_2 = G_2$$

Daraus folgt

$$L'_2 = \frac{G_2}{C_2} = \frac{1}{\mu_1 + \mu_2}$$

L'_2 ist jedoch nicht der richtige Wert der mittleren Weglänge, da die Molekularausdehnung nicht berücksichtigt ist. Um die wirkliche Weglänge L_2 zu bekommen, muss eine gewisse Grösse, die wir mit $\frac{x}{2}$ bezeichnen wollen, von L'_2 abgezogen werden.

Stiesse das betrachtete Molekül nur auf Moleküle des zweiten Gases, so wäre $x = \xi_2$; träfe es dagegen nur mit denjenigen des ersten zusammen, so wäre $x = \sigma$. In unserem Falle ist also

$$x = \frac{\mu_2 G_2 \xi_2 + \mu_1 G_2 \sigma}{\mu_2 G_2 + \mu_1 G_2} = \frac{\mu_2 \xi_2 + \mu_1 \sigma}{\mu_2 + \mu_1}$$

Dadurch wird

$$L_2 = L'_2 - \frac{x}{2} = \frac{1 - {}^1/_2 \mu_2 \xi_2 - {}^1/_2 \mu_1 \sigma}{\mu_1 + \mu_2}$$

oder

$$\frac{L_2}{L'_2} = 1 - {}^1/_2 \mu_2 \xi_2 - {}^1/_2 \mu_1 \sigma$$

Setzen wir die Werte von μ_2 und μ_1 aus (18) und diejenigen von N_1 und N_2 aus (15) ein,[1] so folgt:

---

[1] Beide Gase haben das gemeinsame Volumen v.

$$\frac{L_2}{L'_2} = \frac{v - \frac{\sqrt{2}}{2}\,\pi\,\frac{M_2}{m_2}\,\xi_2{}^3 - \frac{\pi}{2}\sqrt{\frac{m_1+m_2}{m_1}}\cdot\frac{M_1}{m_1}\cdot\sigma^3}{v}$$

Dieses Resultat führt in ähnlicher Weise wie bei der Betrachtung eines einzigen Gases zu den folgenden beiden Hauptformeln für die Partialdrucke der beiden Gase im Gasgemische. Die zweite Formel ergiebt sich aus der ersten einfach durch Vertauschung der Indices

$$\left.\begin{aligned}(p_2 + A_{21} + A_{22})\left[v - \frac{\sqrt{2}}{2}\,\pi\,\frac{M_2}{m_2}\,\xi_2{}^3 - \frac{\pi}{2}\,\frac{M_1}{m_1}\sqrt{\frac{m_1+m_2}{m_1}}\cdot\sigma^3\right] &= R_2 T\\ (p_1 + A_{12} + A_{11})\left[v - \frac{\sqrt{2}}{2}\,\pi\,\frac{M_1}{m_1}\,\xi_1{}^2 - \frac{\pi}{2}\,\frac{M_2}{m_2}\sqrt{\frac{m_1+m_2}{m_2}}\cdot\sigma^3\right] &= R_1 T\end{aligned}\right\} \quad . \quad (19)$$

In dieser Gestalt eignen sich die Formeln (19) nicht gut zu Rechnungen. Durch Einführung bekannter Grössen werden sie aber eine bequemere Form erhalten. Zu diesem Zweck bezeichnen wir wieder durch $(v_2)_0$ und $(v_1)_0$ das Volumen, welche das zweite, resp. erste Gas bei 0° unter dem Drucke einer Atmosphäre annimmt. Um v in der Clausius'schen Zustandsgleichung in denselben Einheiten wie in (19) auszudrücken, muss es mit $(v_2)_0$ multipliciert werden. Dadurch nimmt die Clausius'sche Zustandsgleichung folgende Gestalt an :

$$(p_2 + A_{22})\,[v - b_2\,(v_2)_0] = R_2 \cdot (v_2)_0\,T \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (20).$$

$(v_2)_0$ ist bekannt, wenn die Masse gegeben ist, da wie wir gesehen haben (p. 118)

$$(v_2)_0 = c' \cdot \frac{M_2}{m_2}$$

b_2 ist ebenfalls für jedes einzelne Gas als eine bekannte Grösse anzusehen, und es muss in den Formeln (19) an Stelle von ξ_2 eingeführt werden.

Setzt man M_1 in der ersten der beiden Formeln (19) gleich Null, so ergiebt sich unmittelbar durch Vergleichung mit Formel (20)

$$\frac{\sqrt{2}}{2}\,\pi\,\frac{M_2}{m_2}\,\xi_2{}^3 = b_2\,(v_2)_0 = b_2 \cdot c'\,\frac{M_2}{m_2}$$

Daraus folgt

$$\xi_2{}^3 = \frac{2\,c'}{\pi\sqrt{2}}\,b_2$$

und ganz analog

$$\xi_1{}^3 = \frac{2\,c'}{\pi\sqrt{2}}\,b_1$$

also ist

$$\sigma^3 = \left(\frac{\xi_1 + \xi_2}{2}\right)^3 = \frac{2\,c'}{\pi\sqrt{2}}\left[\frac{\sqrt[3]{b_2} + \sqrt[3]{b_1}}{2}\right]^3$$

Setzt man dies in die Gleichungen (19) ein unter Berücksichtigung, dass

$$c' = \frac{m_2}{M_2}(v_2)_0 = \frac{m_1}{M_1}(v_1)_0$$

so ergeben sich die folgenden zwei Formeln :

$$\left.\begin{aligned}(p_2 + A_{21} + A_{22})\left[v - (v_2)_0 b_2 - (v_1)_0\sqrt{\frac{m_1 + m_2}{2m_1}}\left(\frac{\sqrt[3]{b_2} + \sqrt[3]{b_1}}{2}\right)^3\right] &= (v_2)_0 R_2 T\\ (p_1 + A_{12} + A_{11})\left[v - (v_1)_0 b_1 - (v_2)_0\sqrt{\frac{m_1 + m_2}{2m_2}}\left(\frac{\sqrt[3]{b_2} + \sqrt[3]{b_1}}{2}\right)^3\right] &= (v_1)_0 R_1 T\end{aligned}\right\} \ldots (21)$$

Für einige hier vorkommende Grössen wollen wir abkürzende Bezeichnungen einführen, indem wir setzen :

$$\left.\begin{aligned}\sigma' &= \frac{\sqrt[3]{b_1} + \sqrt[3]{b_2}}{2}\\ b_{21} &= \frac{(v_1)_0}{(v_2)_0}\cdot\sqrt{\frac{m_1 + m_2}{2m_1}}\cdot\sigma'^3\\ b_{12} &= \frac{(v_2)_0}{(v_1)_0}\cdot\sqrt{\frac{m_1 + m_2}{2m_2}}\cdot\sigma'^3\end{aligned}\right\} \ldots . (22)$$

Dann folgt

$$\left.\begin{aligned}(p_2 + A_{22} + A_{21})\left[\frac{v}{(v_2)_0} - b_2 - b_{21}\right] &= R_2 T\\ (p_1 + A_{11} + A_{12})\left[\frac{v}{(v_1)_0} - b_1 - b_{12}\right] &= R_1 T\end{aligned}\right\} \ldots . (23)$$

Diese Schlussformeln ermöglichen die Berechnung der wirklichen Partialdrucke p_1 und p_2 der beiden Gase im Gemisch ; sie stellen die verallgemeinerte Zustandsgleichung eines Gases in einer Mischung dar, und sind infolge ihrer symmetrischen Gestalt für die Rechnung besonders bequem ; b_2 und b_1 sowie auch R_2 und R_1 sind für jedes einzelne Gas als bekannt zu betrachten. Die anderen von der räumlichen Ausdehnung der Moleküle abhängigen Glieder b_{21} und b_{12} ergeben sich aus den Gleichungen (22). Die Cohäsionsglieder sind aus den Gleichungen (I3) nnd (14) zu entnehmen.

Die Formeln (23) geben uns also ein Mittel, aus dem bekannten Verhalten jedes einzelnen Bestandteiles das Verhalten des Gemisches zu berechnen. An dem vorliegenden Beobachtungsmaterial soll nun diese Theorie geprüft werden.

Prüfung der vorgeführten Theorie.

Die erste Anwendung der vorgeführten Theorie machen wir auf die Versuche Andrews' über die Zusammendrückbarkeit eines Gemisches von 3 Vol. CO_2 mit 4 Vol. N_2. Diese Versuche sind besonders umfangreich, und da sie bei sehr hohen Drucken ausgeführt sind, werden etwaige Unvollkommenheiten der Theorie bald zum Vorschein kommen. Hier muss gleich darauf aufmerksam gemacht werden, dass die erste Clausius'sche Zustandsgleichung, welche die Grundlage der vorgeführten Theorie bildet, nach Clausius selbst nicht ganz richtig ist[1]; deshalb werden für sehr grosse Compressionen ziemlich abweichende Resultate zu erwarten sein.

Es scheint sich nun bei der Anwendung der Theorie herauszustellen, dass, wenn zwei ungleichartige Moleküle sich in sehr grosser Nähe befinden, neue Kräfte auftreten. Wir sahen oben, dass man über das molekulare Kraftgesetz keine andere Annahme machen konnte, als dass die Moleküle sich nach dem Newton'schen Gesetz anziehen; doch zeigen die Beobachtungen Andrews', dass wenn zwei solche Moleküle sehr benachbart sind, sie sich etwas schwächer anziehen, als es das Newton'sche Gesetz fordern würde; für grössere Entfernungen der Moleküle von einander scheint dieses dagegen richtig zu sein. Worin der Grund für diese Abweichungen liegt, mag dahingestellt bleiben; vielleicht muss man ihn in den Bewegungen der Moleküle selbst suchen.

Dass verschiedenartige Moleküle unter Umständen sich nicht gerade streng nach dem Newton'schen Gesetz anziehen werden, kann man auch aus anderen Gründen vermuthen. Wüllner sagt z. B. bei der Betrachtung der verschiedenen Aggregatzustände der Materie[2]: «Wir müssen deshalb schliessen, dass die zwischen den Molekülen thätigen Kräfte nicht lediglich von der Masse und den Abständen der Moleküle, sondern auch von der Natur derselben abhängig sind». Wenn anderseits die Anziehung zweier sehr nahe benachbarter Moleküle blos von ihren Massen und ihrer gegenseitigen Entfernung abhängig wäre, so könnte man erwarten, dass verschiedenartige Flüssigkeiten in beliebigen Verhältnissen sich mischten, was doch bekanntlich keineswegs der Fall ist.

Ueber die Natur dieser neuen Kräfte wissen wir nichts; doch zeigen Andrews' Beobachtungen, wir wir gleich sehen werden, sehr deutlich, dass sie wirklich existieren. Wir erfahren also auf diesem Wege interessante

---

[1] Wir sahen oben p. 104, dass Clausius später dieser Gleichung eine compliciertere Form gab.

[2] Lehrbuch der Experimentalphysik, 4. Aufl. I, p. 194.

Einzelheiten über die Eigenschaften der Moleküle selber, und ein weiteres Verfolgen dieses Gegenstandes wäre sehr wünschenswert.

Diese neuen Kräfte, welche, wie die Beobachtungen zeigen. nur bei sehr hohen Compressionen, also bei sehr kleinen relativen Entfernungen der ungleichartigen Moleküle zum Vorschein kommen, müssen in der verallgemeinerten Zustandsgleichung auch berücksichtigt werden, was in folgender Weise geschah :

In der Formel

$$F = \varkappa \cdot m_1 \cdot \frac{1}{r^n} \qquad \text{(p. 107.)}$$

welche die Kraft darstellt, mit welcher das Moleküle m_1 die Einheit der Masse des Moleküls m_2 anzieht, würde der Proportionalitätsfaktor $\varkappa$ mit einem aus den Beobachtungen selber zn ermittelnden Parameter x multipliciert; nach dem vorher gesagten muss offenbar $x < 1$ sein.

Es ist sehr leicht einzusehen, dass durch die Einführung dieses Parameters x die Gleichungen (13) nur insoweit geändert werden, als a_{21} und a_{12} den Faktor $x^{5}/_{2}$ β_{21} und β_{12} den Faktor x bekommen.

Es ergab sich aus Andrews' Beobachtungen, dass x im Mittel zwischen 0,8 und 0,9 liegt; ich habe für die Covolumina β_{21} und β_{12} x einfach gleich 0,9 gesetzt[1], denn bei der Berechnung des Covolumens kommt es nicht auf die genaue Kenntnis dieses Parameters x an, da β nur einen sehr kleinen Einfluss auf die Grösse der Cohäsion hat.

In dieser Weise, durch Einführung des Parameters x und Vervollständigung der vorliegenden Zustandsgleichungen sind die Berechnungen durchgeführt worden. Die benutzten Constanten waren die folgenden :

Kohlensäure.			Stickstoff.		
a_2	=	2,0935	a_1	=	0,4464
β_2	=	0,000977	β_1	=	0,000263
b_2	=	0,000843	b_1	=	0,001359
R_2	=	0,003688	R_1	=	0,003663
m_2	=	43,9	m_1	=	28,0

$$\frac{(v_1)_o}{(v_2)_o} = \frac{4}{3} \qquad \frac{(v_2)_o}{(v_1)_o} = \frac{3}{4}$$

---

[1] Für a_{21} und a_{12} dagegen die über den Tabellen gegebenen Werthe.

In den folgenden Tabellen sind die Resultate dieser Rechnungen zusammengestellt; hierin bedeuten:

v das von der Mischung eingenommene Volumen
t die Temperatur der Mischung
p_1 den nach der Theorie berechneten Partialdruck des Stickstoffs
p_2 den nach der Theorie berechneten Partialdruck der Kohlensäure
(beide nach (23) ausgerechnet mit Berücksichtigung des Parameters x)
p_g den beobachteten (corrigierten) Gesamtdruck
δ die Differenz $(p_1 + p_2 - p_g)$[1]

Wäre die Theorie vollständig richtig, und die Beobachtungen ganz genau, so müsste $p_1 + p_2$ immer gleich p_g sein.

Erste Beobachtungsreihe ($x = 0{,}877$).

v	t	p_1	p_2	$p_1 + p_2$	p_g	δ
0,02138	2°,32	26,08	17,16	43,24	43,30	— 0,06
1805	2,34	30,73	19,69	50,42	50,36	+ 0,06
1681	2,08	32,89	20,78	53,67	53,52	0,15
1575	2,38	35,08	21,88	56,96	56,85	0,11
1455	2,06	37,81	23,17	60,98	60,85	0,13
1338	2,10	41,01	24,63	65,64	65,42	0,22
1229	2,16	44,53	26,15	70,68	70,43	0,25
998	2,21	54,44	29,95	84,39	84,03	0,36
881	2,21	61,42	32,21	93,63	93,33	0,30
772	2,17	69,84	34,49	104,3	104,2	0,1
668	2,21	80,59	36,83	117,4	117,4	0,0
568	2,25	94,97	39,08	134,1	134,9	— 0,8

[1] p_1, p_2, p_g und δ sind in Atmosphären ausgedrückt.

Zweite Beobachtungsreihe (x = 0,857).

v	t	p_1	p_2	$p_1 + p_2$	p_g	δ
0,02350	7°,50	24,37	16,34	40,71	40,79	— 0,08
2231	7,50	25,65	17,08	42,73	42,78	— 0,05
2109	7,50	27,09	17,92	45,01	44,99	+ 0,02
1987	7,53	28,71	18,82	47,53	47,49	0,04
1744	7,51	32.62	20,94	53,56	53,36	0,20
1625	7,59	34,96	22,17	57,13	56,88	0,25
1512	7,50	37,49	23,43	60,92	60,68	0,24
1391	7,50	40,67	24,96	65,63	65,25	0,38
1274	7,50	44,30	26,64	70,94	70,30	0,64
1149	7,50	49,00	28,68	77,68	76,88	0,80
1054	7,51	53,31	30,44	83,75	83,84	— 0,09[1]
926	7,50	60,52	33,11	93,63	92,80	+ 0,83
808	7,08	69,09	35,80	104,9	103,5	1,4
691	7,48	80,95	39,11	120,1	117,6	2,5
495	7,54	114,8	45,33	160,1	160,1	0,0
422	7,50	137,5	48,05	185,6	188,6	— 3,0
404	7,49	144,8	48,84	193,6	197,5	— 3,9
332	7,50	186,8	53,44	240,2	254,8	— 14,6
272	7,49	254,6	63,49	318,1	356,9	— 38,8

Dritte Beobachtungsreihe (x = 0,857).

v	t	p_1	p_2	$p_1 + p_2$	p_g	δ
0,02445	31°,35	25,74	17,66	43,40	43,51	— 0,11
2055	31,31	30,56	20,59	51,15	51,21	— 0,06
1795	31,21	34,94	23,12	58,06	58,07	— 0,01
1542	31,40	40,64	26,32	66,96	66,96	0
1337	31,14	46,79	29,55	76,34	76,30	+ 0,04
1045	31,06	59,83	35,86	95,69	95,33	0,36
816	31,36	76,97	43,14	120,1	119,1	1,0
586	31,35	108,9	54,08	163,0	161,9	1,1
377	31,30	182,6	72,96	255,6	262,8	— 7,2

[1] Die Zahlen der 11. Zeile sind, wie oben erwähnt, nicht ganz sicher, vermutlich wegen eines Schreibfehlers bei Andrews.

Vierte Beobachtungsreihe ($x = 0{,}804$).

v	t	p_1	p_2	$p_1 + p_2$	p_g	δ
0,02635	48°,22	25,47	17,81	43,28	43,13	+ 0,15
2239	48,11	29,98	20,67	50,65	50,48	+ 0,17
1929	48,48	34,87	23,67	58,54	58,85	— 0,31
1662	48,43	40,50	27,03	67,53	68,03	— 0,50
1448	48,66	46,58	30,54	77,12	77,39	— 0,27
896	48,38	76,08	45,69	121,8	121,4	+ 0,4
646	48,49	107,8	59,38	167,2	166,3	+ 0,9
430	48,47	172,8	82,63	255,4	269,8	— 14,4

Die Uebereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung ist trotz der hohen Drucke als eine befriedigende zu bezeichnen. In der That werden erst bei sehr hohen Compressionen die Abweichungen bedeutend; aber es war auch kaum anders zu erwarten, da nach dem oben gesagten der Parameter x keine Constante sein kann, sondern für abnehmende Abstände der Moleküle selbst kleiner werden muss. Dieser Umstand konnte hier jedoch nicht in Betracht gezogen werden, da wir über die Natur jener Kräfte, welche hier ins Spiel kommen, nichts wissen. Deswegen musste die berechnete wechselseitige Cohäsion zu gross und demnach der Gesamtdruck zu klein ausfallen. Die Beobachtungen zeigen ferner, dass x mit steigender Temperatur abnimmt, die wechselseitige Cohäsion verhältnismässig also kleiner wird, was auch zu erwarten war.

Die auffallend grossen Abweichungen in den letzten Zahlen der Tabellen könnten auch teilweise daher rühren, dass der beobachtete, resp. corrigierte Gesamtdruck p_g der Mischung etwas fehlerhaft sein mag; denn der am Wasserstoff-Manometer beobachtete Druck erfordert zuweilen ganz beträchtliche Correctionen (vgl. p. 24). Nun aber sind die Constanten in der Clausius'schen Zustandsgleichung, welche zur Bestimmung dieser Correctionen gedient haben, keineswegs als definitiv festgestellt zu betrachten, wie Sarrau selbst ausdrücklich bemerkt[1] («Aussi . . . . ne peuvent-ils être admis que sous les plus expresses réserves.»)

[1] C. R. 94, p. 846, 1882.

Anderseits ist es wohl möglich, dass die manometrischen Angaben bei sehr hohen Drucken mit einer von den Wänden verursachten Fehlerquelle behaftet sind, welche jedoch bei solchen Untersuchungen nie berücksichtigt wird. In der That bemerkt Hannay,[1] dass Manometer mit kleinem Durchmesser verhältnismässig grössere Drucke als Manometer mit grösserem Durchmesser zeigen. Wäre keine störende Ursache vorhanden, so müssten die Angaben unabhängig vom Durchmesser des Rohres sein.

Schliesslich muss ich noch bemerken, dass die Constanten, welche diesen Rechnungen zu Grunde liegen, immer etwas unsicher sind, was den berechneten Gesamtdruck beträchtlich beeinflussen kann. Wenn wir z. B. in dem Wert von b_1 für Stickstoff einen Fehler von 0,0001 voraussetzen, so würde das in dem berechneten letzten Druck der zweiten Tabelle schon

$16\,^1/_2$ Atmosphären

ausmachen. Aus allen diesen Gründen können wir den letzten Zahlen der vorliegenden Tabellen kein besonderes Gewicht beilegen.

Da wir über die Natur der Kräfte, welche zwischen zwei ungleichartigen Molekülen bei sehr kleiner gegenseitiger Entfernung derselben auftreten, sehr wenig wissen, und auf sie deshalb in den verallgemeinerten Zustandsgleichungen schwerlich Rücksicht nehmen können, so müssen wir die vorgeführte Theorie, wenigstens für stark comprimierte Gasgemische, als eine provisorische betrachten, die weiterer Ausbildung bedarf, insbesondere unter Berücksichtigung dieser neuen Kräfte.

Vergleichen wir nun die wirklichen Partialdrucke der beiden Gase, wie ich die Grössen p_1 und p_2 in diesen Tabellen bezeichnen will mit den nach dem Dalton'schen Gesetz berechneten (vgl. frühere Tabellen pp. 23—25), so ergiebt sich aus den beiden Tabellen, welche der ersten Beobachtungsreihe entsprechen, dass die wirklichen Partialdrucke des Stickstoffs und der Kohlensäure, p_1 und p_2, immer kleiner sind als die nach dem Dalton'schen Gesetz berechneten, welche ich zur Unterscheidung durch p'_1 und p'_2 bezeichnen werde. Obgleich also p_2 kleiner ausfällt als p'_2, müsste doch zuletzt unter diesem Drucke die Kohlensäure schon flüssig werden. Da dies aber in Wirklichkeit nicht der Fall ist, reicht also der Druck, welcher der Spannkraft des gesättigten Dampfes der reinen Kohlensäure entspricht, unter diesen Umständen nicht mehr aus, die Kohlensäure flüssig zu machen; wir wissen ja auch, dass die kritische Temperatur der Kohlensäure in diesem Gemische erheblich erniedrigt wird.

Dieselben Bemerkungen gelten auch für die Tabellen II; p_1 und p_2 fallen

---

[1] Proc. Roy. Soc. 31, p. 520, 1881.

ebenfalls kleiner aus als p'_1 und p'_2; die letzten wirklichen Partialdrucke werden jedoch grösser als die nach dem Dalton'schen Gesetze berechneten; trotzdem wird die Kohlensäure nicht flüssig. Der wirkliche Partialdruck der Kohlensäure nimmt bei Verkleinerung des Volumens immer noch stetig zu, während der nach dem Dalton'schen Gesetze berechnete, wie man aus der früheren Tabelle sehen kann, bei weiterer Verkleinerung des Volumens anfängt abzunehmen, was darauf hindeutet, dass wir uns auf dem charakteristischen Curvenstück der Isotherme befinden müssen.

Auch in den Tabellen III und IV sind p_1 und p_2 im allgemeinen kleiner als p'_1 und p'_2; in Tabelle IV ist jedoch der Unterschied zwischen p_1 und p'_1, sowie auch zwischen p_2 und p'_2 (mit Ausschluss der letzten Zahlen) sehr gering. Dass bei sehr grossen Compressionen die wirklichen Partialdrucke verhältnismässig grösser ausfallen, kann man sich dadurch erklären, dass bei kleinen Volumina die räumliche Ausdehnung der Moleküle die überwiegende Rolle spielt.

Wir wenden uns jetzt zu den anderen Beobachtungen, und zwar zuerst zu denjenigen von Guglielmo und Musina.

Da diese und die weiter unten zu besprechenden Versuche immer bei verhältnismässig kleinen Compressionen erfolgten, wo also der durchschnittliche Abstand der Moleküle gross war, so brauchen wir auf jene neuen, vorher erwähnten Molekularkräfte hier keine Rücksicht zu nehmen, und können also die Formeln in ihrer einfachen Gestalt anwenden. Da aber diese Beobachtungen alle unmittelbar den Wert von Δ geben, so muss dasselbe zuerst aus unseren Gleichungen abgeleitet werden.

Bezeichnen wir mit p'_1 und p'_2 die nach der Dalton'schen Theorie berechneten Partialdrucke beider Gase, durch p_1 und p_2 deren wirkliche Partialdrucke, so ist

$$\Delta = p_2' + p_1' - (p_2 + p_1)$$

Diese Partialdrucke ergeben sich offenbar aus folgenden vier Formeln (siehe Formeln 23 und 20)

$$(p'_2 + A_{22}) \left[\frac{v}{(v_2)_0} - b_2 \right] = R_2 T$$

$$(p'_1 + A_{11}) \left[\frac{v}{(v_1)_0} - b_1 \right] = R_1 T$$

$$(p_2 + A_{22} + A_{21}) \left[\frac{v}{(v_2)_0} - b_1 - b_{21} \right] = R_2 T$$

$$(p_1 + A_{11} + A_{12}) \left[\frac{v}{(v_1)_0} - b_1 - b_{12} \right] = R_1 T$$

Hieraus folgt, wenn man bedenkt, dass bei diesen kleinen Compressionen $\left(\frac{b}{\frac{v}{(v)_o}}\right)^2$ vernachlässigt werden kann

$$\Delta = A_{21} + A_{12} - T\left[\frac{R_2 \cdot b_{21}}{\left(\frac{v}{(v_2)_o}\right)^2} + \frac{R_1 \cdot b_{12}}{\left(\frac{v}{(v_1)_o}\right)^2}\right]$$

oder wegen (13), wo der Einfachheit wegen das Covolumen β gegen $\frac{v}{(v)_o}$ vernachlässigt werden darf,

$$\Delta = \frac{1}{T}\left[\frac{a_{21}}{\left(\frac{v}{(v_2)_o}\right)} + \frac{a_{12}}{\left(\frac{v}{(v_1)_o}\right)^2}\right] - T\left[\frac{R_2 \cdot b_{21}}{\left(\frac{v}{(v_2)_o}\right)^{2^2}} + \frac{R_1 \cdot b_{12}}{\left(\frac{v}{(v_1)_o}\right)^2}\right] \quad . \quad . \quad (24)$$

worin a_{21}, a_{12}, b_{21}, und b_{12} aus (14) und (22) zn entnehmen sind. Um Δ in mm auszudrücken, muss es noch mit 760 multipliciert werden.

Gleichung (24) lässt deutlich erkennen, dass Δ, welches sich als eine Differenz zweier Glieder darstellt, positiv oder negativ ausfallen kann, je nach der relativen Grösse der beiden Summanden.

Ehe ich zur Anwendung der Formel (24) übergehe, muss ich kurz andeuten, wie die charakteristischen Constanten a und b für einige Körper berechnet worden sind.

Bezeichnen wir durch p_k den kritischen Druck, durch v_k das kritische Volumen und durch T_k die absolute kritische Temperatur eines Körpers, so berechnen sich bekanntlich[1] bei Zugrundelegung der Clausius'schen Zustandsgleichung diese drei unbekannten Grössen aus folgenden drei Gleichungen:

$$\left[p + \frac{a}{T(v+\beta)^2}\right](v - b) = R\,T$$

$$\frac{dp}{dv} = 0$$

$$\frac{d^2p}{dv^2} = 0$$

Als Lösung dieses Systems von Gleichungen erhalten wir die folgenden Werte für v_k, p_k und T_k:

---

[1] Vgl. z. B. Sarrau, C. R. 94 (1882) p. 639.

$$v_k = 3\,b + 2\,\beta \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (25)$$

$$p_k = \frac{a}{27\,T_k\,(b+\beta)^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (26)$$

$$T_k^2 = \frac{8\,a}{27\,(b+\beta)\,R} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (27)$$

woraus folgt:

$$\left.\begin{aligned} b + \beta &= \frac{1}{2184} \cdot \frac{T_k}{p_k} \\ a &= 27\,p_k\,T_k\,(b+\beta)^2 \\ \beta &= 3\,(b+\beta) - v_k \end{aligned}\right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (28)$$

wenn R gleich $\frac{1}{273}$ gesetzt wird.

Der kritische Druck und die kritische Temperatur sind, obgleich zuweilen die von verschiedenen Experimentatoren angegebenen Werte nicht sehr gut unter einander übereinstimmen, als bekannt zu betrachten. Um b getrennt von β zu erhalten, müssten wir das kritische Volumen der betreffenden Substanz kennen; leider liegen aber keine zuverlässigen Zahlenangaben über die kritischen Volumina der Körper vor. Diese Schwierigkeit wurde in folgender Weise zu umgehen gesucht.

Es ist ersichtlich, dass die Gleichungen (26) und (27) für den kritischen Druck und die kritische Temperatur sich nicht nur aus der Clausius'schen Zustandsgleichung ergeben, sondern auch (durch Vertauschung der Buchstaben) aus der Formel

$$\left[p + \frac{a}{T\,v^2}\right]\,[v - (b+\beta)] = R\,T \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (29)$$

Diese vereinfachte, allerdings nur annähernd richtige Zustandsgleichung wurde nun statt der allgemeinen Clausius'schen benutzt und überall b durch $(b + \beta)$ ersetzt, wie es sich aus dem kritischen Druck und aus der kritischen Temperatur des betreffenden Körpers ergiebt.

Da die so berechneten Constanten immer einigermassen fehlerhaft sind, so können die weiter mitzuteilenden Rechnungen auf besondere Genauigkeit keinen Anspruch machen. Hier mögen zunächst die Werte dieser Constanten zusammengestellt sein.[1]

---

[1] Tabellen v. Landolt u. Börnstein, p. 62, Berlin 1883.

	T_k	p_k	a	b + β	R
Aethyl-Aether	463°,0	36,9 Atm.	16,78	0,00603	0,003865
Schweflige Säure	428,4	78,9	5,84	0,00253	0,003732
Schwefelkohlenstoff	544,8	74,7	13,28	0,00348	0,003828
Wasser	631,0[1]	155[2]	9,77	0,00192	0,003787
Chloräthyl	455,6	52,6	10,86	0,00410	0,003793
Luft[3]	—	—	1,055	0,00294	0,003666

Auch hier ist als Einheit der Drucke der einer Atmosphäre, als Einheit der Volumina dasjenige Volumen, welches die gegebene Menge Substanz bei 0° und unter dem Druck einer Atmosphäre einnehmen würde, angenommen.

Wir sahen schon (I. Teil, p. 27) bei der Besprechung der Beobachtungen Guglielmos und Musinas, dass

$$\frac{v}{V} = \frac{h' - h}{H}$$

Bezeichnen wir den links stehenden Quotienten durch $\left(\frac{v}{V}\right)_1$, wenn Luft mit Luft gemischt ist, und durch $\left(\frac{v}{V}\right)_{12}$, wenn die Mischung aus Luft und einem ungesättigten Dampfe besteht, wobei der entsprechende Gesamtdruck bei dem Volumen V gleich h'' sei, so folgt

$$\Delta = h' - h'' = H\left[\left(\frac{v}{V}\right)_1 - \left(\frac{v}{V}\right)_{12}\right]$$

Hieraus ermitteln sich die Abweichungen Δ

Um unsere Theorie anwenden zu können, müssen wir $\frac{v}{(v_1)_0}$ und $\frac{v}{(v_2)_0}$ (Siehe Formel 24) kennen. Diese Grössen ergeben sich aus den Zahlenangaben der erwähnten Beobachter.

---

[1] Nadeschdin: Beibl. IX (1885) p. 721.

[2] Aus der Vergleichung der Spannkraft des Aethers und Wasserdampfes in übereinstimmenden Zuständen berechnet; vergl. Van der Waals, Continuität etc. p. 133

[3] Diese Constanten sind aus den von O. E. Meyer (kinetische Th. der Gase, p. 74) aus den Beobachtungen Regnaults über die Compressibilität der Luft berechneten abgeleitet.

Schwefelkohlenstoff-Luft.

t	h	$\left(\frac{v}{V}\right)_{12}$	$\left(\frac{v}{V}\right)_1 - \left(\frac{v}{V}\right)_{12}$	Δ (beob.)
30°,2 C	375 mm	0,3614	0,0015	1,1 mm
28,8	370	0,3616	0,0013	1,0
29,1	414	0,3619	0,0010	0,7
29,0	365	0,3616	0,0013	1,0
29,2	397	0,3611	0,0018	1,3
28,3	404	0,3607	0,0022	1,6
M. W. 29°,1	388mm			M. W. 1,1mm

Aus den Berechnungen ergiebt sich: $\Delta = 1{,}9^{mm}$

Aethyl-Aether — Luft.

Beobachtet $\Delta = 2{,}3^{mm}$
Berechnet $\Delta = 2{,}6$

Aether — Wasserstoff.

Beobachtet $\Delta = 1{,}6^{mm}$
$\Delta = 0{,}9$
M. W. $\Delta = 1{,}3^{mm}$
Berechnet $\Delta = -1{,}3$

Aether — Kohlensäure.

Beobachtet $\Delta = 6{,}3^{mm}$
Berechnet $\Delta = 5{,}0$

Ausgenommen bei Aether-Wasserstoff ist die Uebereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung eine gute, insbesondere wenn man die Unsicherheit bedenkt, welche bezüglich der beobachteten Werte von Δ selber herrscht (s. Tabelle für Schwefelkohlenstoff-Luft.).

Anwendung der Theorie auf die Beobachtungen Braun's (vgl. I. Teil dieser Schrift, p. 28). Die Constanten für verschiedene hier vorkommende Gase, welche ebenfalls teilweise bei den Beobachtungen Guglielmos und Musinas vorkamen, habe ich Sarrau entnommen.[1] Nur für Kohlensäure habe ich wieder die von Blümke[2] berechneten Constanten benutzt.

[1] C. R. 94 (1882), p. 847. Für diese Gase konnte die ursprüngliche Clausius'sche Zustandsgleichung benutzt werden, doch war hier β gegen $\frac{v}{(v_o)}$ immer zu vernachlässigen.

[2] Beibl. XII (1888), p. 458.

	Δ Beobachtet	Berechnet
SO_2 — CO_2	+ 5,3mm (R)	+ 3,7mm
	+ 3,9 (F)	
SO_2 — H_2	+ 1,6 (R)	— 0,57
	+ 0,16 (F)	
SO_2 — N_2	+ 2,7 (R)	+ 1,3
	+ 1,3 (F)	
CO_2 — Luft	+ 0,36	+ 1,2
CO_2 — H_2	— 0,04	— 0,18
Luft — H_2	— 0,22	— 0,71
N_2 — H_2	— 0,43	— 0,45

Wenn man die abweichenden Werte bedenkt, die man bei den beobachteten Grössen Δ nach Reduction wegen der Abweichungen vom Boyle-Mariotte'schen Gesetz nach Regnault oder Fuchs erhält, ist wiederum die Uebereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtungen als eine gute zu bezeichnen. Die Zahlen haben denselben Verlauf, und auch die negativen Werte von Δ, die auf den ersten Blick auffallen könnten, ergeben sich aus der theoretischen Formel.

Um zu erkennen, welche Abweichungen Δ die Theorie für gesättigte Dämpfe in Luft fordern würde, wenden wir uns zuerst zu meinen eigenen Beobachtungen mit Aethyl-Aether und Chloräthyl.

Es handelt sich hier nicht um eine vollständig genaue Vergleichung der berechneten und beobachteten Werte von Δ, da die letzteren bei gesättigten Dämpfen wegen der Erscheinungen des Verflüssigungs- und Siedeverzugs immer unsicher sind, sondern nur um eine Feststellung der Grössenordnung der Abweichungen.

Im folgenden bedeuten t die Temperatur, p den Druck der Luft:

Für Aethyl-Aether.

t	p	$100 \frac{\Delta}{e}$ (beob.)	$100 \frac{\Delta}{e}$ (berech.)
63°,6 C.	628	0,1 %	0,7 %
78,0	647	0,6	0,6
99,8	684	1,4	0,5

Für Chloräthyl.

t	p	$100\frac{\Delta}{e}$ (beob.)	$100\frac{\Delta}{e}$ (berech.)
63°,6	316	$< 1{,}4\,\%$	0,3 %
77,5	324	$< 1{,}6$	0,2
100,5	340	$< 2{,}6$	0,2

Für Chloräthyl sind blos die oberen Grenzen von $100\frac{\Delta}{e}$ angegeben. Die wahren Werte von Δ sind, wie ich schon vorher hervorgehoben habe, wahrscheinlich viel kleiner.

Es wird interessant sein, auch bei einigen Beobachtungen Regnault's die berechneten und die beobachteten Grössen zu vergleichen.

Für Aethyl-Aether.

t	p	$100\frac{\Delta}{e}$ (beob.)	$100\frac{\Delta}{e}$ (berech.)
30°	724 mm[1] (bei 0°)	2,0 % (bei 31°)[2]	1,5 %
15	»	1,0 (bei 14)	1,7
0	»	—	2,0

Für Wasser.

t	p	$100\frac{\Delta}{e}$ (beob.)	$100\frac{\Delta}{e}$ (berech.)
100°	369 mm	$< 0{,}5$—0,7 % (Galitzine)	0,3 %
50	760 (bei 0°)	nach Regn. zwischen 0° u. 40°	1,2
0	760 »	im allg. kleiner als 2 %[3]	1,8

Für Schwefelkohlenstoff.[4]

t	p	$100\frac{\Delta}{e}$ (beob.)	$100\frac{\Delta}{e}$ (berech.)
13°,5	720 mm (bei 0°)	0,9 %	1,7 %
30,7	» »	1,0	1,4

[1] S. Tabelle II Regnault's, I. Teil, p. 9—10.

[2] Tabelle II Regnault's, p. 10.

[3] Siehe z. B. Jamin, Cours de physique de l'Ecole polytechnique II (1878), p. 242.

[4] Siehe I. Teil, p. 11.

Aus allen diesen Zahlen geht hervor, dass die Theorie Abweichungen vom Dalton'schen Gesetz von derselben Grössenordnung (im allgemeinen 1—2%) fordert, wie sie durch die Experimente festgestellt sind.

Vereinfachte Zustandsgleichung eines Gasgemisches.

Zum Schlusse leiten wir noch die Zustandsgleichung eines Gemisches aus denjenigen seiner Bestandteile ab für den Fall kleiner Compressionen, wo man also β gegen $\frac{v}{(v)_0}$ vernachlässigen kann.

Bezeichnen wir wieder die wirklichen Partialdrucke der Bestandteile durch p_1 und p_2, die Volumina der beiden Gase bei 0° und unter dem Drucke einer Atmosphäre durch $(v_1)_0$ und $(v_2)_0$. Sei ferner p der Gesamtdruck der Mischung und v_0 ihr Volumen bei 0° unter dem Druck einer Atmosphäre, wobei das Gemisch als ein Individuum betrachtet werden soll; seine charakteristischen Constanten seien durch a, b und R ohne Indices bezeichnet; dann können wir folgende drei Gleichungen (s. Formeln 23, 22, 14, 13) aufstellen:

$$\left[p_1 + \frac{a_1 + a_{12}}{T\left(\frac{v}{(v_1)_0}\right)^2}\right]\left[\frac{v}{(v_1)_0} - b_1 - b_{12}\right] = R_1 T$$

$$\left[p_2 + \frac{a_2 + a_{21}}{T\left(\frac{v}{(v_2)_0}\right)^2}\right]\left[\frac{v}{(v_2)_0} - b_2 - b_{21}\right] = R_2 T$$

$$\left[p + \frac{a}{T\left(\frac{v}{(v_0)}\right)^2}\right]\left(\frac{v}{v_0} - b\right) = R.\,T$$

Nun ist

$$p = p_1 + p_2$$
$$v_0 = (v_1)_0 + (v_2)_0$$

Setzen wir $R_1 = R_2 = R$, was offenbar in erster Annäherung zulässig ist, und berücksichtigen ferner dabei, dass $\left[\frac{b}{\left(\frac{v}{v_0}\right)}\right]^2$ etc. vernachlässigt werden können, so ergeben sich aus diesen drei Formeln durch Identificierung von p und $p_1 + p_2$ die folgenden Werte für a und b:

$$\left.\begin{aligned} a &= \frac{(a_2 + a_{21})\,((v_2)_o)^2 + (a_1 + a_{12})\,((v_1)_o)^2}{[(v_1)_o + (v_2)_o]^2} \\ b &= \frac{(b_1 + b_{12})\,((v_1)_o)^2 + (b_2 + b_{21})\,((v_2)_o)^2}{[(v_1)_o + (v_2)_o]^2} \end{aligned}\right\} \quad \ldots\ldots (30).$$

Es ist nicht schwer, hieraus zu erkennen, dass a und b zwischen a_1 und a_2, resp. b_1 und b_2 liegen; wenigstens für den Specialfall $(v_1)_o = (v_2)_o$, $m_1 = m_2$.

In diesem Fall gehen die Gleichungen (30) in die folgenden über

$$a = \frac{a_2 + 2\sqrt{a_1 a_2} + a_1}{4} = \left(\frac{\sqrt{a_2} + \sqrt{a_1}}{2}\right)^2$$

$$b = \frac{b_1 + b_{12} + b_{21} + b_2}{4}$$

worin

$$b_{12} = b_{21} = \left(\frac{\sqrt[3]{b_2} + \sqrt[3]{b_1}}{2}\right)^3$$

Die Compressibilität einer Mischung soll also eine mittlere sein zwischen derjenigen ihrer Bestandteile, was Regnault, wie wir im I. Teil p. 7 sahen, für Mischungen von Kohlensäure und Luft, sowie auch schwefliger Säure und Wasserstoff in der That gefunden hat. Hierin liegt also eine neue Bestätigung der Theorie.

Fassen wie die Resultate vorstehenden Vergleichs der vorgeführten Theorie mit den Beobachtungen zusammen, so müssen wir zugestehen, dass, obgleich dieselbe als erster Versuch in dieser Richtung keinen Anspruch auf Vollständigkeit macht, und die Werte der benutzten Constanten immer einigermassen fehlerhaft sind, die Uebereinstimmung zwischen den Ergebnissen der Theorie und der Versuche doch eine sehr befriedigende ist. Eine bessere Uebereinstimmung war wenigstens kaum zu erwarten.

Ueber die Theorie des kritischen Zustandes.

Die in Vorstehendem entwickelten theoretischen Untersuchungen über das Verhalten von Gasgemischen und gesättigten Dämpfen in Gasen zum Dalton'schen Gesetz knüpfen sich eigentlich an Betrachtungen an, die in die kinetische Theorie der Gase gehören. Ich habe mir sehr viel Mühe gegeben, eine befriedigende Lösung der vorliegenden Frage auf Grund der rein mechanischen Wärmetheorie zu finden, ohne besondere Voraussetzungen machen

zu müssen; doch waren alle diese Bemühungen vergeblich. Denn die Annahmen, die man bei der Bildung verschiedener Kreisprocesse macht, enthalten schon immer, wie Braun [1] ganz richtig bemerkt, implicite die Lösung der Frage selber. Deshalb sah ich mich genötigt, die früher entwickelte Theorie auf ganz anderen Grundlagen auszubilden.

Was aber die Erniedrigung der kritischen Temperatur einer Flüssigkeit bei Anwesenheit eines indifferenten Gases betrifft, so lässt sich diese Frage in einer Beziehung nach wärmetheoretischen Principien behandeln, und zwar kann man zeigen, dass wenn ein über einer Flüssigkeit befindliches Gas die Spannkraft des gesättigten Dampfes derselben erniedrigt, es auch eine entsprechende Herabsetzung der kritischen Temperatur der Flüssigkeit hervorrufen muss, was durch die mitgeteilten Versuche ohne Zweifel festgestellt ist.

Der Beweis dieses Satzes bildet den Gegenstand der folgenden theoretischen Entwickelungen.

Denken wir uns zwei verschiedene Gefässe bei derselben absoluten Temperatur T; in dem einen Gefäss befinde sich eine Flüssigkeit mit dem über ihr befindlichen gesättigten Dampf, in dem zweiten ausser der Flüssigkeit und ihrem Dampf irgend ein indifferentes Gas, dessen Druck gleich p' sein möge.

Die Spannkraft des gesättigten Dampfes im ersten Gefässe sei p_1, und das specifische Volumen des Dampfes, d. h. das Volumen der Gewichtseinheit desselben sei v_1. Die Spannkraft des Dampfes im zweiten Gefäss ist nicht gleich p_1, sondern sie wird den Erfahrungsthatsachen gemäss etwas kleiner sein. Diese erniedrigte Spannkraft bezeichnen wir mit p_2, und das entsprechende specifische Volumen mit v_2.

Wir wollen voraussetzen, dass p', der Druck des Gases, klein sei, damit die Differenz $p_1 - p_2$, welche wir mit Δp bezeichnen wollen, nicht zu gross ausfällt, so dass die Glieder, welche $\overline{\Delta p^2}$ als Factor enthalten vernachlässigt werden können.

Nun berechnen wir diejenige Wärmemenge, welche nötig ist, um in beiden Fällen eine Gewichtseinheit der Flüssigkeit, unter den gegebenen Umständen in Dampf zu verwandeln.

Sei diese gesamte Wärmemenge im ersten Fall gleich Q_1, im zweiten gleich Q_2, wobei alle Wärmegrössen in Arbeitseinheiten ausgedrückt werden sollen; sei ferner σ das specifische Volumen der Flüssigkeit, U_0 die innere Energie der betrachteten Gewichtseinheit der Substanz im flüssigen, U_1 und U_2 diejenige im gasförmigen Zustand unter den Bedingungen (p_1 v_1)

[1] Wied. Ann. XXXIV (1888) p. 944.

resp. $(p_2\ v_2)$; bezeichnen wir endlich durch Ω die Arbeit, die erforderlich ist, um ein Kilogramm der Substanz aus der Flüssigkeit herauszunehmen, so können wir folgende Gleichungen hinschreiben:

$$Q_1 = \Omega + p_1\ (v_1 - \sigma) + U_1 - U_0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$
$$Q_2 = \Omega + p_2\ (v_2 - \sigma) + U_2 - U_0 + \vartheta\ p'\ (v_2 - \sigma) \quad (2)$$

worin ϑ einen echten Bruch bedeutet:

$$0 < \vartheta < 1$$

Entspräche das Volumen v_2 immer noch dem flüssigen Zustande des Körpers, so würden wir eine Flüssigkeit haben, welche vom Volumen σ auf das Volumen v_2 sich ausgedehnt hat. Das Gas würde dabei immer denselben Druck auf die Flüssigkeit ausüben, und der entsprechende Aufwand an Arbeit wäre gleich

$$p'\ (v_2 - \sigma)$$

Das heisst also, in diesem Falle wäre

$$\vartheta = 1$$

Wenn man dagegen von dem vollkommen gasförmigen Zustnnd ausgeht (und sich also über der kritischen Temperatur befindet), so muss ϑ sehr klein sein, und zwar wollen wir es der Einfachheit wegen gleich Null setzen. Wir werden bald sehen, das $\vartheta = 0$ bedeutet, dass auch $\Delta\ p = 0$; $\vartheta = 0$ entspricht also bei unseren Annahmen dem Dalton'schen Gesetz.

In dem betrachteten Falle muss ϑ offenbar zwischen diesen beiden Grenzen, also zwischen 0 und 1 liegen.

Bezeichnen wir weiter durch q die Arbeit, welche erforderlieh ist, dasselbe Kilogramm aus dem Zustand $(p_1\ v_1)$ in den Zustand $(p_2\ v_2)$ überzuführen, so ist offenbar:

$$q = \int_{v_1}^{v_2} p\ dv + \int_{v_1}^{v_2} \vartheta\ .\ p'\ dv + U_2 - U_1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

ϑ unter dem Integralzeichen kann als veränderlich angesehen werden, doch ist dieses zweite Integral, wie sich bald ergeben wird, gänzlich zu vernachlässigen, da es nur Glieder von höherer Ordnung liefert.

Von dem Zustand $(p_2\ v_2)$ ausgehend können wir die betrachtete Menge wieder verflüssigen, und so einen vollständigen, und umkehrbaren Kreisprocess realisieren;[1] es muss also nach dem zweiten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie sein:

$$\int \frac{d\ Q}{T} = 0$$

[1] Bei dieser Ableitung ist die Absorption des Gases in der Flüssigkeit vernachlässigt worden.

oder da T constant ist

$$\int d\,Q = o$$

folglich

$$Q_1 + q - Q_2 = o \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

Setzen wir die Werte für Q_1, Q_2 und q aus (1), (2) und (3) in (4) ein, so folgt:

$$p_1 v_1 - p_2 v_2 - \sigma (p_1 - p_2) - \vartheta p' (v_2 - \sigma) + \int_{v_1}^{v_2} p \,.\, dv + \int_{v_1}^{v_2} \vartheta p' dv = 0 \,.\,. \,(5)$$

Um das erste Integral auszuführen, sowie auch um die Differenz $(p_1 v_1 - p_2 v_2)$ zu berechnen, müssen wir p als Funktion von v kennen.

Da das Boyle-Mariotte'sche Gesetz zu ungenau ist, wollen wir zur Darstellung von p als Function von v wieder die Clausius'sche Zustandsgleichung nehmen, da sie bei passender Wahl der drei constanten Grössen eine Gültigkeit innerhalb sehr weiter Grenzen zu besitzen scheint.

Sei also

$$\left[p + \frac{a}{T (v + \beta)^2} \right] (v - b) = R\,T \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

Setzen wir p aus (6) in $\int_{v_1}^{v_2} p\, dv$ ein, so folgt

$$\int_{v_1}^{v_2} p\, dv = R\,T \,.\, lg\, \frac{v_2 - b}{v_1 - b} + \frac{a}{T} \left(\frac{1}{v_2 + \beta} - \frac{1}{v_1 + \beta} \right)$$

$$= R\,T \,.\, lg \left(1 - \frac{v_1 - v_2}{v_1 - b} \right) + \frac{a}{T} \left(\frac{1}{v_2 + \beta} - \frac{1}{v_1 + \beta} \right)$$

Unter Berücksichtigung, dass

$$v_1 - v_2 = \Delta v$$

und

$$p_1 - p_2 = \Delta p$$

sehr kleine Grössen sind, so dass Glieder von der Ordnung $(\Delta v)^2$ und $(\Delta p)^2$ vernachlässigt werden können, vereinfacht sich das vorstehende Integral in ganz erheblicher Weise.

Es wird nämlich

$$\int_{v_1}^{v_2} p dv = - R\,T \,\frac{\Delta v}{v_1 - b} + \frac{a\,\Delta v}{T (v_1 + \beta)^2} = - p_1 \,.\, \Delta v$$

Was die Differenz $(p_1 v_1 - p_2 v_2)$ betrifft, so ergiebt sich aus Gleichung (6) unter den gemachten Voraussetzungen[1]

$$p_1 v_1 - p_2 v_2 = b \Delta p + \left(\frac{v_1 - \beta}{v_1 + \beta} - \frac{2 b}{v_1 + \beta} \right) \cdot \frac{a}{T (v_1 + \beta)^2} \cdot \Delta v$$

Setzen wir dies alles in Gleichung (5) ein, und berücksichtigen dabei, dass

$$v_2 = v_1 - \Delta v$$

so folgt:

$$-(\sigma - b) \Delta p - \left[1 - \vartheta \frac{p'}{p_1} - \left(\frac{v_1 - \beta}{v_1 + \beta} - \frac{2 b}{v_1 + \beta} \right) \cdot \frac{\frac{a}{T (v_1 + \beta)^2}}{p_1} \right] \cdot p_1 \Delta v$$

$$- \vartheta p' (v_1 - \sigma) + \int_{v_1}^{v_2} \vartheta p' \, dv = 0 \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

In dieser Gleichung muss noch Δv durch Δp ausgedrückt werden.

Aus Gleichung (6) ergiebt sich, wiederum unter der Voraussetzung, dass $\overline{\Delta p}^2$ und $\overline{\Delta v}^2$ zu vernachlässigen sind

$$p_1 \Delta v = \frac{- (v_1 - b) \Delta p}{1 + \frac{\frac{a}{T (v_1 + \beta)^2}}{p_1} \left(1 - \frac{2 (v_1 - b)}{v_1 + \beta} \right)}$$

oder:

$$p_1 \Delta v = \frac{- (v_1 - b) \Delta p}{1 - \frac{\frac{a}{T (v_1 + \beta)^2}}{p_1} \left(\frac{v_1 - \beta}{v_1 + \beta} - \frac{2 b}{v_1 + \beta} \right)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

Ehe wir dies in (7) einsetzen, führen wir folgende Bezeichnungen ein

$$\frac{\frac{a}{T (v_1 + \beta)^2}}{p_1} = \lambda \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

$$\frac{v_1 - \beta - 2 b}{v_1 + \beta} = \mu \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

(λ ist nichts anderes als das Verhältnis des inneren Druckes (der Cohäsion) zum äusseren). Diese Grössen λ und μ brauchen nicht ausgerechnet, sondern nur ihre Grenzen angegeben zu werden.

---

[1] Ich übergehe die algebraischen Zwischenrechnungen, da sie ganz einfacher Natur und leicht durchzuführen sind.

Führen wir diese Grössen ein und ersetzen $p_1 \Delta v$ in (7) durch seinen Wert aus (8), so folgt

$$-(\sigma - b)\Delta p + \left[1 - \vartheta \frac{p'}{p_1} - \lambda\mu\right] \cdot \frac{v_1 - b}{1 - \lambda\mu} \Delta p = \vartheta p'(v_1 - \sigma) - \int_{v_1}^{v_2} \vartheta p' \, dv$$

oder

$$\Delta p = \frac{\vartheta p'(v_1 - \sigma) - \int_{v_1}^{v_2} \vartheta \cdot p' \cdot dv}{(v_1 - \sigma) - \vartheta \frac{p'}{p_1} \cdot \frac{v_1 - b}{1 - \lambda \cdot \mu}}$$

Wir sehen hieraus, dass ϑ in erster Annäherung proportional zu Δp ist, folglich liefert, da $(v_1 - v_2)$ ebenfalls eine sehr kleine Grösse ist, das Integral $\int_{v_1}^{v_2} \vartheta p' \, dv$ nur Glieder höherer Ordnung, die nach der gemachten Voraussetzung zu vernachlässigen sind. Wir erhalten also folgende Schlussformel für Δp:

$$\Delta p = \frac{\vartheta p'(v_1 - \sigma)}{(v_1 - \sigma) - \vartheta \frac{p'}{p_1} \cdot \frac{v_1 - b}{1 - \lambda \cdot \mu}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (11)$$

Daraus ist zu erkennen, dass $\vartheta = 0$ dem Dalton'schen Gesetze entspricht, denn in diesem Falle wird auch $\Delta p = 0$, worauf ich schon oben aufmerksam gemacht habe.

Ehe wir zu der Besprechung der Gleichung (11) übergehen, wollen wir die Grenzwerte von λ und μ etwas näher betrachten.

Ein Grenzfall ist der, wo das Volumen des Körpers sehr gross, der innere Druck also im Vergleich zum äusseren verschwindend klein ist; für diesen Fall ist

$$\lambda = 0, \ \mu = 1 \ ; \ \lambda \mu = 0$$

denn b und β sind ebenfalls gegen v_1 zu vernachlässigen.

Als anderen Grenzfall wählen wir den des kritischen Zustandes; für diesen Fall lassen sich die Werte von λ und μ aus den Clausius'schen Formeln des kritischen Zustandes ohne Schwierigkeit berechnen. (S. Gleichungen 25, 26 und 27. Siehe p. 134).

Nun ist:

$$\lambda_k = \frac{\frac{a}{T_k (v_k + \beta)^2}}{p_k} = \frac{\frac{a}{p_k T_k}}{(v_k + \beta)^2}$$

Setzen wir die Werte für v_k und p_k T_k aus (25) und (26) ein, so folgt

$$\lambda_k = \frac{\frac{a}{\frac{a}{27\,(b+\beta)^2}}}{9\,(b+\beta)^2} = 3$$

Bei der kritischen Temperatur ist also der innere Druck drei Mal so gross wie der äussere.

Ebenso ergiebt sich

$$\mu_k = \frac{v_k - \beta - 2\,b}{v_k + \beta} = \frac{3\,b + 2\beta - \beta - 2\,b}{3\,(b+\beta)} = \frac{b+\beta}{3\,(b+\beta)} = {}^1/_3$$

Folglich ist

$$\lambda_k\ \mu_k = 1$$

also

$$0 \lessgtr \lambda\mu \leqq 1$$

Bei der Ableitung der Gleichung (11) haben wir vorausgesetzt, dass der Gasdruck p' nicht zu gross sein soll, damit Δp immer klein bleibt, wobei Δp immer mit ϑ zugleich schwinden muss. Nun zeigen die Versuche, dass bei Temperaturen, welche über der kritischen liegen, Δp immer sehr klein ist; deshalb wollen wir es der Einfachheit wegen in diesem Falle gleich Null setzen.

Das zeigte in der That die vierte Beobachtungsreihe Andrews'[1] über die Zusammendrückbarkeit eines Gemisches von Kohlensäure und Stickstoff bei einer Temperatur von 48°,4 C. Die Abweichungen vom Dalton'schen Gesetze sind hier im allgemeinen minimal, obgleich der Druck des Stickstoffs, der also hier $= p'$ wäre, beträchtlich ist. Ueberhaupt kann man aus den früher mitgeteilten Thatsachen den Schluss ziehen, dass bei sehr hohen Temperaturen ein kleiner Zusatz eines indifferenten Gases den Druck des betreffenden Körpers blos in geringer Weise beeinflusst.

Mit sinkender Temperatur muss ϑ zunehmen, doch wollen wir es bis zu der kritischen Temperatur als sehr klein betrachten und der Einfachheit wegen es immer im Grenzfalle gleich 0 setzen.

Wäre nun kein anderes Gas vorhanden, so würde die kritische Temperatur der betreffenden Flüssigkeit gleich T_k sein. Nach den gewöhnlichen Anschauungen ist bei der kritischen Temperatur die Dichte der Flüssigkeit gleich derjenigen des Dampfes, also

$$v_1 - \sigma = 0$$

[1] S. p. 25 diser Abhandlung.

Der Faktor von ϑ im Zähler des Ausdruckes (11) sinkt also bei der kritischen Temperatur auf 0.

Der Nenner von (11) besteht aus der Differenz zweier Glieder. Das erste Glied nimmt allmählig ab und wird für $T = T_k$ gleich Null. Die Aenderungen des zweiten Gliedes können einen complicierten Gang haben, doch müsste dasselbe in der Nähe des kritischen Punktes sehr rasch wachsen, denn p' und $v_1 - {}'b$ bleiben immer von Null verschieden, $1 - \lambda\mu$ dagegen nähert sich, wie wir gesehen haben, unbegrenzt der Null, und wird schliesslich für $T = T_k$ gleich 0.

Nun kann Δp nicht ∞ werden, folglich darf der Nenner nicht auf Null herabsinken, oder mindestens muss der Zähler gleichzeitig Null werden. Damit bei stetigem Wachsen der Temperatur bis zur kritischen T_k der Nenner nicht durch Null hindurchgehe, muss ϑ gleich Null werden, ehe die Temperatur T_k erreicht ist. Das heisst mit anderen Worten, bei Anwesenheit eines Gases muss die kritische Temperatur einer Flüssigkeit etwas erniedrigt werden.

Aus diesen Betrachtungen erkennen wir also, dass, wenn ein indifferentes Gas die Spannkraft einer Flüssigkeit erniedrigt, es auch eine entsprechende Erniedrigung der kritischen Temperatur der betreffenden Flüssigkeit hervorruft.

Diese Erniedrigung lässt sich jedoch auf diese Weise nicht berechnen, denn über ϑ können wir überhaupt sehr wenig erfahren; deshalb muss man versuchen, dieselbe Frage auf Grund anderer Principien zu lösen. Die gleich mitzuteilenden theoretischen Betrachtungen schliessen sich unmittelbar an die oben vorgeführte Theorie der inneren Cohäsion und an die Untersuchungen an über den Einfluss der räumlichen Ausdehnung der Moleküle auf das Verhalten von Gasgemischen zum Dalton'schen Gesetz.

Wir haben oben gesehen (p. 125), dass die Zustandsgleichung eines Körpers, welchen wir wieder mit dem Index (2) bezeichnen wollen,

$$(p_2 + A_{22}) \left[\frac{v}{(v_2)_o} - b_2 \right] = R_2 T \ldots\ldots (12)$$

bei Anwesenheit eines indifferenten Gases in folgende Gleichung übergeht:

$$(p_2 + A_{21} + A_{22}) \left[\frac{v}{(v_2)_o} - b_2 - b_{21} \right] = R_2 T \ldots\ldots (13)$$

worin alle Buchstaben dieselbe Bedeutung haben wie früher.

Es bedeuten nämlich

$_2 p$ den Druck des Körpers

v sein Volumen unter den gegebenen Bedingungen

$(v_2)_o$ sein Volumen bei O° unter dem Druck einer Atmosphäre

b_2, R_2 } zwei charakteristische Constanten des Körpers

T die absolute Temperatur

A_{22} die einfache Cohäsion

A_{21} die wechselseitige Cohäsion, und endlich

b_{21} ein Glied, welches von der Ausdehnung der Moleküle der beiden Körper abhängt.

Für A_{22}, A_{21} und b_{21} haben wir ferner folgende Gleichungen gehabt (p. p. 120 und 125.)

$$A_{22} = \frac{a_2}{T\left[\frac{v}{(v_2)_o} + \beta_2\right]^2}$$

$$A_{21} = \frac{a_{21}}{T\left[\frac{v}{(v_2)_o} + \beta_{21}\right]^2}$$

worin

$$a_{21} = \sqrt{a_1\, a_2}\ \frac{(v_1)_o}{(v_2)_o}$$

$$\beta_{21} = \sqrt{\beta_1\, \beta_2}\ \frac{(v_1)_o}{(v_2)_o}$$

und

$$b_{21} = \frac{(v_1)_o}{(v_2)_o}\sqrt{\frac{m_1 + m_2}{2m_1}}\left(\frac{\sqrt[3]{b_2} + \sqrt[3]{b_1}}{2}\right)^3$$

Hierin bedeuten a_2 und a_1 die Cohäsionsconstanten, m_2 und m_1 die Massen je eines Moleküls der beiden Körper; b_1 ist die andere Constante des indifferenten Gases und $(v_1)_o$ sein Volumen bei 0° unter dem Druck einer Atmosphäre.

Setzen wir die Werte für A_{22} und A_{21} in die Gleichungen (12) und (13) ein, so folgt:

$$\left[p_2 + \frac{a_2}{T\left(\frac{v}{(v_2)_o} + \beta_2\right)^2}\right]\left(\frac{v}{(v_2)_o} - b_2\right) = R_2\, T \quad \ldots\ldots \quad (15)$$

$$\left[p_2 + \frac{a_2}{T\left(\frac{v}{(v_2)_o} + \beta_2\right)^2} + \frac{a_{21}}{T\left(\frac{v}{(v_2)_o} + \beta_{21}\right)^2}\right]\left(\frac{v}{(v_2)_o} - b_2 - b_{21}\right) = R_2\, T$$

In der zweiten dieser Formeln können wir, um die Cohäsionsglieder auf gemeinschaftlichen Nenner zu bringen, setzen

$$\frac{a_2}{\left(\frac{v}{(v_2)_o}+\beta_2\right)^2}+\frac{a_{21}}{\left(\frac{v}{(v_2)_o}+\beta_{21}\right)^2}=\frac{a_2+a_{21}}{\left(\frac{v}{(v_2)_o}+\beta\right)^2}$$

und hieraus β berechnen.

Es ergiebt sich bei Vernachlässigung von Gliedern von der Ordnung

$$\frac{\beta_2^2}{\left(\frac{v}{(v_2)_o}\right)^2} \qquad \frac{\beta_{21}^2}{\left(\frac{v}{(v_2)_o}\right)^2} \qquad \frac{\beta^2}{\left(\frac{v}{(v_2)_o}\right)^2}$$

dass

$$\beta=\frac{a_2\,\beta_2+a_{21}\,\beta_{21}}{a_2+a_{21}} \quad \ldots\ldots\ldots \text{(16) ist.}$$

Wir können also schreiben

$$\left[p_2+\frac{a_2+a_{21}}{T\left(\frac{v}{(v_2)_o}+\beta\right)^2}\right]\left(\frac{v}{(v_2)_o}-b_2-b_{21}\right)=R_2\,T \quad \ldots\ldots\ldots (17)$$

Nun haben wir früher gesehen, dass aus der Clausius'schen Zustandsgleichung sich folgende Gleichung (Formel 27, p. 134) für das Quadrat der kritischen Temperatur des Körpers, ausgedrückt durch die charakteristischen Constanten derselben, ergiebt:

$$T_2^2=\frac{8\,a_2}{27\,(b_2+\beta_2)\,R_2}$$

T_2 ist die normale kritische Temperatur. Die durch das indifferente Gas abgeänderte kritische Temperatur ergiebt sich auf analoge Weise aus Gleichung (17) und zwar einfach durch Aenderung der Buchstaben. Bezeichnen wir diese abgeänderte kritische Temperatur durch T'_k, so folgt

$$T_k'^2=\frac{8\,(a_2+a_{21})}{27\,(b_2+b_{21}+\beta)\,R_2}$$

Aus diesen beiden Gleichungen ergiebt sich durch Subtrahieren:

$$T_k'^2-T_2^2=\frac{8}{27\,R_2}\left[\frac{a_2\,(b_{21}+\beta-\beta_2)-a_{21}\,(b_2+\beta_2)}{(b_2+\beta_2)\,(b_2+b_{21}+\beta)}\right] \quad \ldots\ldots (18)$$

Dies ist die theoretische Formel, welche die Erniedrigung der kritischen Temperatur einer Flüssigkeit zu berechnen gestattet. Hierin kommen nur die Constanten der beiden Körper (a, b, β und m), so wie das Verhältniss $\frac{(v_1)_o}{(v_2)_o}$ vor.

Obgleich so Formel (18) auf theoretischem Wege abgeleitet worden ist, betrachte ich sie doch nur als eine provisorische Gleichung; denn die Zustandsgleichung (13) eines Körpers bei Anwesenheit eines Gases, aus welcher diese Gleichung abgeleitet wurde, ist, wie wir bei der Prüfung der Theorie an den Beobachtungen Andrews' sahen, nicht vollständig richtig. Es schienen eben bei grossen Compressionen neue Kräfte aufzutreten, welche die Einführung des Parameters x erforderten.

Deshalb kann Gleichung (18) bei grossen Werten des Verhältnisses $\frac{(v_1)_o}{(v_2)_o}$, solange der Parameter x unbekannt ist, keine richtigen Resultate liefern. Für kleine Werte von $\frac{(v_1)_o}{(v_2)_o}$ muss sie indessen richtig sein.

Hier kommt es nicht so darauf an, einen genauen Ausdruck für die Erniedrigung der kritischen Temperatur zu bekommen; denn eine Verification der vorstehenden Gleichung ist leider im allgemeinen nicht möglich, weil die Constanten b und β, welche in ihr vorkommen, nicht getrennt bekannt sind. Ich lege blos Gewicht auf das Prinzip, nach welchem die Aenderung der kritischen Temperatur einer Flüssigkeit zu berechnen ist. Zuerst ist zu untersuchen, welche Aenderung in der normalen Zustandsgleichung des Körpers durch das andere Gas hervorgebracht wird; wenn diese Aenderung bekannt ist, so kann man die neue kritische Temperatur berechnen.

Nur auf die Beobachtungen Andrews' soll diese Formel angewendet werden; $\frac{(v_1)_o}{(v_2)_o}$ hat hier einen grossen Wert, doch wird dies nicht hinderlich sein, da wir aus der Zusammendrückbarkeit des Gemisches den Wert des Parameters x kennen. Ehe wir diese Anwendung machen, ist noch zu bemerken, dass wenn (1) der flüchtigere Körper ist, gewöhnlich

$$m_2 > m_1 \qquad a_2 > a_1$$

ist. Gewöhnlich wird auch der Zähler im Ausdruck (18) positiv, die kritische Temperatur also etwas erniedrigt, wie dies ja auch die meisten Experimente gezeigt haben.

Doch ist auch eine Combination der im Zähler vorkommenden Grössen denkbar, welche teilweise von dem Verhältniss $\frac{(v_1)_o}{(v_2)_o}$ abhängen, bei welcher der Zähler negativ, die kritische Temperatur also etwas erhöht wird. Ferner kann man sich den Fall denken, dass $T_k'^2$ kleiner ausfällt als

$$T_1^2 = \frac{8\,a_1}{27\,(b_1 + \beta_1)\,R_1}$$

In beiden Fällen würde die kritische Temperatur T_k' ausserhalb der-

jenigen der Bestandteile des Gemisches liegen. Dass dies in Wirklichkeit vorkommen könne, vermutete, wie wir oben gesehen haben, schon Van der Waals, und vielleicht haben wir in der kritischen Temperatur der Luft ein Beispiel dieser sonderbaren Erscheinung.[1]

Die angedeutete Theorie lässt also die Möglichkeit solcher Fälle erkennen, während mit dem empirischen Gesetz von Pawlewski solche Erscheinungen ganz und gar unvereinbar sind.

Die kritische Temperatur eines Gemisches lässt sich auch unter Zugrundelegung des Gesetzes von Pawlewski durch die Constanten der beiden Körper ausdrücken; doch wird eine solche Formel im allgemeinen mit Gleichung (18) nicht übereinstimmen; für kleine Werte von $\frac{(v_1)_0}{(v_2)_0}$ müssen beide Formeln fast gleiche Werte für $T_k{}'^2$ liefern, wie man ohne Schwierigkeit erkennt.

Zum Schlusse nehmen wir also eine Prüfung der Formel (18) an den Beobachtungen Andrews' vor. Wir haben oben bei der Anwendung der Theorie auf die Untersuchungen von Andrews gesehen, dass der theoretische Wert von a_{21} und β_{21} zu gross ausfällt; denn bei sehr grossen Compressionen, wenn sich also die Moleküle sehr nahe bei einander befinden, scheinen neue Kräfte ins Spiel zu kommen, welche bewirken, dass zwei sehr nah benachbarte, ungleichartige Moleküle sich nicht gerade nach dem Newton'schen Gesetze, sondern etwas schwächer anziehen. Ueber diese neuen Kräfte kann man à priori nichts aussagen, doch scheinen die Beobachtungen Andrews', nach der oben gegebenen Interpretation derselben, auf die wirkliche Existenz derselben hinzuweisen. Wir haben auch auf diese Thatsache Rücksicht genommen, indem wir in der Formel

$$F = \varkappa \cdot \frac{m_1}{r^n}$$ (Siehe p. 107.)

welche das elementare Kraftgesetz der Moleküle wiedergiebt ($n = 2$, $m_2 = 1$) den constanten Faktor $\varkappa$ mit einem aus den Beobachtungen zu ermittelnden Parameter x multiplicierten.

Dann erhielt a_{21}, respetive a_{12} den Faktor $x^{5/2}$, und β_{21}, respetive β_{12} den Faktor x. Mit diesen Faktoren müssen wir auch a_{21} und β_{21} in den Gleichungen (18) und (16) multiplicieren, um die richtige kritische Temperatur berechnen zu können. Obgleich die Beobachtungen im allgemeinen sehr constante Werte von x ergeben, scheinen doch bei kleineren Volumina auch die Werte von x kleiner zu sein, was sich nach dem vorher gesagten auch erwarten liess. Bei den Beobachtungen Andrews', aus welchen ich diese

[1] S. I. Teil dieser Abhandlung, p. 38.

Werte von x berechnet habe, hat sich die Bildung einer Flüssigkeit nie wahrnehmen lassen; hier, bei der Berechnung der kritischen Temperatur, handelt sich's aber gerade um das Uebergangsstadium einer Flüssigkeit, und da in flüssigem Zustande die Moleküle viel näher an einander gelagert sind als in gasförmigem Zustand, so muss der Wert von x verhältnismässig auch viel kleiner ausfallen. Deshalb habe ich zur Berechnung der erniedrigten kritischen Temperatur der Kohlensäure den kleinsten aus Andrews' Beobachtungen sich ergebenden Wert von x genommen, nämlich

$$x = 0{,}679$$

Mit diesem Wert sind die kritischen Temperaturen der beiden von Andrews untersuchten Gemische nach der oben entwickelten Theorie berechnet:

Erstes Gemisch: 3 Vol. CO_2 mit 4 Vol. N_2

Berechnete kritische Temperatur $= -24^\circ$ C
Beobachtete » » $= -20^\circ$ C

Zweites Gemisch: 3,43 Vol. CO_2 mit 1 Vol. N_2

Berechnete kritische Temperatur $= +15^\circ$ C
Beobachtete » » $= +14^\circ$ C

Bemerkung. In ähnlicher Weise, wie man die Aenderung der kritischen Temperatur berechnet, kann man aus der verallgemeinerten Zustandsgleichung die Aenderung des kritischen Druckes bestimmen.

Schluss.

Zum Schluss geben wir eine kurze Uebersicht über die Resultate der früheren und meiner Untersuchungen, und fassen die Hauptergebnisse der vorliegenden Arbeit in folgende Sätze zusammen:

1. Das Dalton'sche Gesetz für Gase, nach welchem der von einem Gemenge ausgeübte Gesamtdruck gleich der Summe der Partialdrucke sein soll, ist kein allgemein gültiges Naturgesetz.

2. Die Spannkraft des gesättigten Dampfes einer Flüssigkeit in einem Gase ist im allgemeinen mit derjenigen im Vacuum nicht identisch; auch in dieser Hinsicht ist also das Dalton'sche Gesetz kein allgemein gültiges, kein «theoretisches» Gesetz (um Regnaults Ausdruck zu gebrauchen).

3. Die Summe der Partialdrucke zweier (getrennter) Gase ist meist grösser als der gesamte von der Mischung ausgeübte Druck; bei starken Drucken kann der Unterschied Δ ganz beträchtlich sein. Nachdem für einen bestimmten Druck ein Maximum des Unterschiedes erreicht ist, beginnt bei

weiterer Verminderung des Volumens die Grösse Δ abzunehmen. Für ein gewisses, sehr kleines Volumen wird Δ gleich Null, das Dalton'sche Gesetz also in aller Strenge anwendbar; wird das Volumen noch mehr verkleinert, so wird Δ negativ und zwar erreicht es bald beträchtliche Werte (vgl. Andrews' Beobachtungen). Aus diesem eigentümlichen Verhalten von Δ lässt sich offenbar schliessen, dass bei der Compression von Gasgemischen zwei wesentlich verschiedene Hauptfaktoren eine leitende Rolle spielen: die innere Cohäsion und die räumliche Ausdehnung der Moleküle.

4. Auch für kleinere Drucke ist ein Unterschied zwischen der Summe der Partialdrucke und dem Gesamtdruck der Mischung immer vorhanden, obgleich die Werte von Δ hier sehr klein sind (vgl. Beobachtungen von Braun, Guglielmo und Musina). Das Vorzeichen von Δ hängt von der Natur der gemischten Gase wesentlich ab. Nämlich für Mischungen mit Wasserstoff, welcher bekanntlich eine sehr kleine Cohäsion besitzt, werden die Abweichungen Δ gewöhnlich negativ, die Summe der Partialdrucke also kleiner als der Gesamtdruck der Mischung.

5. Bei höheren Temperaturen, insbesondere bei solchen, die über der kritischen stehen, sind die positiven Abweichungen immer sehr gering. (Vgl. die vierte Beobachtungsreihe bei Andrews; trotz des bedeutenden Druckes des Stickstoffs sind die positiven Werte von Δ sehr gering.) Für Gase, welche sich nicht unter sehr starken Drucken befinden, wird Δ auch sehr klein; deshalb kann man in diesen Fällen für die Praxis (z. B. für eudiometrische Untersuchungen) das Dalton'sche Gesetz als richtig betrachten.

6. Die Spannkraft des gesättigten Dampfes einer Flüssigkeit in einem Gas ist im allgemeinen kleiner als die entsprechende Spannkraft im Vacuum (s. die Beobachtungen Regnaults, ausserdem die von mir mit Wasser, Aethyl-Aether und Chloräthyl angestellten Versuche.). Doch wird für sehr grosse Compressionen der weniger flüchtige Körper unter dem normalen Druck seines gesättigten Dampfes sich nicht mehr verflüssigen; denn unter Umständen kann seine kritische Temperatur unter dem Einfluss des anderen indifferenten Gases ganz erheblich erniedrigt werden. (S. Andrews' Beobachtungen.)

7. Die sehr grossen und unregelmässig verlaufenden Werte für die Abweichungen vom Dalton'schen Gesetz für die Spannkraft des Aetherdampfes in Luft, welche Regnault gefunden hat, erklären sich teilweise durch die störende Einwirkung der Gefässwände, resp. die Verzögerung der Diffusion des Dampfes in Gefässen von der Grösse der von Regnault benutzten. Meine Beobachtungen mit Wasserdampf lassen den Einfluss der Form des Gefässes deutlich erkennen.

8. Die Behauptung Wüllners, Guglielmos und Musinas, dass der Einfluss der Adhäsion allgemein nur ganz minimal sein könne, scheint mir unzu-

lässig. Die Beobachtungen Regnaults, sowie meine mit verschiedenen Gefässen ausgeführten Versuche lassen eine störende Wirkung der Wände bei grossen und langen Gefässen ganz gut erkennen; für kleinere (weite, kurze) Dampfräume dagegen, wo also die Diffusion des Dampfes sich sehr rasch vollziehen kann, scheint der Einfluss der Gefässwände keine oder jedenfalls nur eine sehr kleine Rolle zu spielen. (Vgl. die constanten Werte von Δ und ihren regelmässigen Gang bei meinen späteren Versuchen.)

9. Obgleich die Spannkraft des gesättigten Dampfes einer Flüssigkeit in einem Gase kleiner ist als im Vacuum, so ist doch der Unterschied bis zu 100° hinauf immer noch sehr gering und jedenfalls viel kleiner, als man nach den Beobachtungen Regnaults zu erwarten geneigt wäre. Die Abweichungen wurden in Procenten ausgedrückt gefunden:[1]

Für Aethyl-Aether

t	p	$100\frac{\Delta}{e}$
63°,6 C	628 mm	0,1 %
78,0	647	0,6
99,8	684	1,4

Für Chloräthyl

t	p	$100\frac{\Delta}{e}$
63,°6	316	$< 1{,}4$ %
77,5	324	$< 1{,}6$
100,5	340	$< 2{,}6$

Bei Wasserdampf in Luft unter dem Drucke von ungefähr ½ Atm. ist für 100° der wahrscheinliche absolute Wert von Δ nicht grösser als 4—5 mm. Deshalb kann man für gesättigte Dämpfe von Flüssigkeiten bei Temperaturen unter 100° das Dalton'sche Gesetz bis auf 1 oder 2% als richtig betrachten, vorausgesetzt, dass der Druck der Luft nicht zu gross ist. (S. auch die Anwendung der Theorie auf Regnaults und meine Beobachtungen).

10. Die Bestimmung der Spannkraft des gesättigten Dampfes einer Flüssigkeit in einem Gase wird durch die eigentümlichen Erscheinungen des Verflüssigungs- und Siedeverzuges, welche oft auftreten können, ganz besonders erschwert. Solche Erscheinungen können auch bei reinen Substanzen eintreten, wie durch Versuche und durch die Theorie festgestellt ist; bei Ge-

[1] e bezeichnet die Spannkraft des gesättigten Dampfes im Vacuum, p den Druck der trockenen Luft

mischen werden sich jedoch diese Anomalien viel leichter bemerkbar machen. Deshalb ist die Spannkraft des gesättigten Dampfes einer Flüssigkeit in einem Gase eine ziemlich unbestimmte Grösse, die zwischen gewissen Grenzen schwanken kann. Nach Wüllner soll dies auch für die Spannkraft der gesättigten Dämpfe reiner Substanzen der Fall sein. Erscheinungen, welche auf einen Verflüssigungsverzug hindeuten, habe ich auch bei meinen eigenen Versuchen beobachten können. Die Lehre von der Spannkraft gesättigter Dämpfe bedarf also einer Erweiterung und Vervollständigung. Untersuchungen über die wirkliche Isotherme in der Nähe des Verflüssigungspunktes, und eine Vergleichung derselben mit der theoretischen Isotherme sind sehr wünschenswert; doch ist dieses wichtige Problem experimentell sehr schwer zu lösen.

11. Die Anomalien, welche Biltz bei der Bestimmung einiger Dampfdichten nach dem Verdrängungsverfahren gefunden hat, können nicht einzig und allein auf die Ungenauigkeit des Dalton'schen Gesetzes zurückgeführt werden; denn eine Abweichung von 27% in der Dichte, wie Biltz sie gefunden hat, kann nach allem, was wir aus den Thatsachen wissen, schwerlich durch den Einfluss des indifferenten Gases erklärt werden.

12. Wenn ein indifferentes Gas die Spannkraft des gesättigten Dampfes einer Flüssigkeit erniedrigt, so setzt es auch die kritische Temperatur derselben herab. Diese Erniedrigung der kritischen Temperatur ist also ein der Verminderung der Spannkraft correlates Phänomen, von dessen Notwendigkeit aus physikalischen Gründen man sich leicht eine Vorstellung machen kann.

13. Auch ein ganz geringer Zusatz von Luft kann eine Erniedrigung der kritischen Temperatur einer Flüssigkeit hervorrufen (S. z. B. die Beobachtungen mit C S_2-Luft).

14. Das Gesetz von Pawlewski, nach welchem die kritische Temperatur einer Mischung zweier Flüssigkeiten sich aus der Zusammensetzung derselben, und den bekannten kritischen Temperaturen der Bestandteile sehr einfach berechnen liesse $\left(T_m = \frac{\alpha T_1 + \beta T_2}{\alpha + \beta} \right)$, gilt nicht allgemein. Für Gemische eigentlicher Flüssigkeiten liefert es zuweilen gute Resultate; in anderen Fällen aber können beträchtliche Abweichungen vorkommen.

15. Die Erscheinungen, welche das Eintreten des kritischen Zustandes charakterisieren, haben bei Gemischen ganz denselben Verlauf wie bei homogenen Körpern; man scheint also berechtigt zu sein, Gemische in gewissem Sinne als Individuen zu betrachten. Die Diffusionsdauer scheint, wenigstens in den von mir beobachteten Fällen, auf die kritische Temperatur keinen Einfluss zu haben.

16. Theoretische Betrachtungen über die zeitliche Verzögerung, welche

die Moleküle eines Gases in ihren Bewegungen durch die Einwirkung anderer Gasmoleküle erfahren, führen zu einem Ausdruck für die innere Cohäsion der Gase. Es stellt sich dabei heraus, dass auch die Moleküle sich nach dem Newton'schen Gesetz, also im umgekehrten Verhältnis zum Quadrat der Entfernung anziehen.[1] Andere Annahmen führen nach dieser Theorie zu Ausdrücken, welche mit den synthetischen Eigenschaften der inneren Cohäsion unvereinbar sind. Es ergiebt sich auf Grund des Newton'schen Gesetzes für die innere Cohäsion ein Ausdruck, welcher dem Quadrat des Volumens, und der absoluten Temperatur umgekehrt proportional ist, was mit den Beobachtungen in Einklang steht. Die Cohäsionsconstante muss mit der Masse des Moleküls wachsen; auch dies lässt sich zum Teil experimentell nachweisen. Die Notwendigkeit eines Covolumens β im Ausdruck für die innere Cohäsion lässt sich aus theoretischen Gründen übersehen. Durch diese theoretischen Betrachtungen gelangt man zu einer Gleichung, welche also mit der ersten Clausius'schen Zustandsgleichung in Uebereinstimmung steht.

17. Diese Betrachtungen lassen sich auch auf ein Gemisch zweier Gase übertragen.[2] Die resultierende Gleichung enthält Glieder, welche von der einfachen und wechselseitigen Cohäsion, sowie auch von der räumlichen Ausdehnung der Moleküle beider Gase abhängen. Die Cohäsion und räumliche Ausdehnung der Moleküle sind also diejenigen zwei Faktoren, welche die Abweichungen in dem Verhalten von Gemischen zum Dalton'schen Gesetz bedingen. Die vervollständigte Gleichung gestattet die wirklichen Partialdrucke beider Gase auszurechnen.

18. Bei der Anwendung der Theorie auf die Beobachtungen Andrews' über die Zusammendrückbarkeit einer Mischung von Kohlensäure und Stickstoff hat sich jedoch herausgestellt, dass bei den hohen Drucken, unter denen die Beobachtungen Andrews' erfolgten, wenn also der mittlere Abstand der Moleküle durchschnittlich sehr klein ist, neue Kräfte ins Spiel kommen, welche bedingen, dass die ungleichartigen Moleküle sich etwas schwächer anziehen als es das Newton'sche Gesetz erfordert. So erhalten wir auf diesem Weg Kenntnis von einigen Eigenschaften der Moleküle. Durch Einführung eines aus den Beobachtungen selber zu ermittelnden Parameters x, konnten in den Gleichungen diese neuen Kräfte, welche nur bei grossen Compressionen auftreten, berücksichtigt werden.

19. Bei der Anwendung der Theorie auf verschiedene Beobachtungen ergab sich, soweit es die Unsicherheit der berechneten Werte der Constanten erwarten liess, eine genügende Uebereinstimmung zwischen den theoretisch

---

[1] Auch auf anderem Weg kommt man zu diesem Schluss.

[2] Die allgemeinen Gleichungen waren zuerst aufgestellt; die Clausius'sche Zustandsgleichung einfacher Gase ergiebt sich als Specialfall.

abgeleiteten und den beobachteten Werten der Abweichungen Δ. Auch die negativen Werte von Δ, welche zunächst auffallen könnten, ergeben sich aus der Theorie. Das sind die Fälle, wo die räumliche Ausdehnung der Moleküle die überwiegende Rolle spielt. Die Theorie fordert für gesättigte Dämpfe unter gewöhnlichen Umständen (bis zu 100° hinauf) verhältnismässig sehr kleine Werte für Δ; das haben die von mir ausgeführten Versuche bestätigt.

20. Durch thermodynamische Betrachtungen lässt sich erkennen, dass wenn ein indifferentes Gas die Spannkraft des gesättigten Dampfes vermindert, es auch eine entsprechende Erniedrigung der kritischen Temperatur der betreffenden Flüssigkeit hervorrufen muss.

21. Ein Ausdruck für die Erniedrigung der kritischen Temperatur einer Flüssigkeit lässt sich aus der verallgemeinerten Zustandsgleichung (bei Anwesenheit eines Gases) ableiten. Die so erhaltene Formel ist von der Pawlewski'schen verschieden.

22. Die auf diese Weise ausgebildete Theorie sieht die Möglichkeit solcher Fälle voraus, wo die kritische Temperatur eines Gemisches ausserhalb derjenigen seiner Bestandteile liegt.

23. Obgleich die vorgeführte Theorie mit den verschiedenen Erfahrungsthatsachen meist gut übereinstimmende Resultate liefert, werden die auf diesem Wege erhaltenen Gleichungen noch einer Vervollständigung und Erweiterung bedürfen.

Die Clausius'sche Verdampfungstheorie und das Dalton'sche Gesetz.

Ehe ich diese Arbeit schliesse, möchte ich auf einen anderen Weg hinweisen, der gleichfalls zu dem Dalton'schen Gesetz respective zu den Abweichungen von demselben hinleitet. In den vorstehenden Untersuchungen sind wir von dem gasförmigen Zustand ausgegangen; man könnte aber auch umgekehrt, vom flüssigen Zustand ausgehend, das Verhalten gesättigter Dämpfe in mit Gas erfüllten Räumen näher untersuchen.

Betrachten wir zunächst das gegenseitige Verhalten einer reinen Flüssigkeit und ihres gesättigten Dampfes, so drängt sich uns die Frage auf: Wie haben wir uns eigentlich einen gesättigten Dampf vorzustellen? Clausius hat in seiner berühmten Abhandlung «Ueber die Art der Bewegung, welche wir Wärme nennen»[1] die Ansicht geäussert, dass zwischen den Flüssigkeits- und Dampfmolekülen fortwährend ein Austausch stattfindet. Neue Moleküle werden immer aus der Flüssigkeit in den Dampfraum ausgesandt, andere

[1] Pogg. Ann. 100 (1857) p. 361.

Moleküle kehren zu der Flüssigkeit wieder zurück, und wenn die Anzahl N der in der Zeiteinheit ausgesandten Moleküle gleich der Anzahl N′ der in der gleichen Zeit zurückkehrenden ist, so hat die Spannkraft des Dampfes ihren maximalen Wert erreicht, und der Dampfraum ist mit Dampf gesättigt. Wir haben es also hier nach Clausius mit einem kinetischen Gleichgewichtszustand, mit einer Compensationserscheinung zu thun.

Diese Vorstellung des Verdampfungsvorganges ist sehr anschaulich und erweist sich in mancher Beziehung als sehr fruchtbar.

Denken wir uns nun eine horizontale Ebene ε in dem Dampfraum in der Entfernung ρ von der freien Oberfläche der Flüssigkeit, wo ρ die Wirkungsweite der Moleküle derselben bedeuten soll, so können wir uns die Aufgabe stellen, die Anzahl der Moleküle zu berechnen, welche durch ein kleines Stück ω derselben in der Zeiteinheit hindurchgehen. Wenn das Kraftgesetz, nach welchem die Moleküle sich anziehen, gegeben ist, kann man die Arbeit berechnen, welche erforderlich ist, um ein Molekül, welches sich in der Flüssigkeit in der Entfernung x von der freien Oberfläche derselben befindet, aus der Flüssigkeit herauszuheben bis zu der Ebene ε, wo die Anziehung der Flüssigkeit aufhört. Diese Arbeit ist offenbar eine Funktion von x, also gleich f (x), wobei wenn x grösser ist als ρ, f (x) offenbar constant sein muss. Nun sind die Moleküle der Flüssigkeit, wie auch diejenigen des Dampfes in fortwährender Bewegung. Die Geschwindigkeiten müssen im allgemein verschieden gross sein, doch sind sie nach der Annahme von Van der Waals[1] und Buchanan[2] nach dem Maxwell'schen Gesetz verteilt.

Damit also ein Molekül, welches sich in der Entfernung x von der freien Oberfläche der Flüssigkeit befindet, durch ω überhaupt herauskommen kann, muss seine lebendige Kraft $^1/_2$ m G^2 grösser oder mindestens gleich f (x) sein. Die Anzahl der Moleküle in der Volumeneinheit, deren Geschwindigkeit grösser ist als

$$\sqrt{\frac{2\,f(x)}{m}}$$

lässt sich nach dem Maxwell'schen Gesetz berechnen. Um die wirkliche Anzahl der Moleküle zu bestimmen, welche aus der Flüssigkeit entweichen, muss ausserdem die mittlere Weglänge der Moleküle in Betracht gezogen werden, denn es kann oft vorkommen, dass, obgleich das Molekül die notwendige lebendige Kraft besitzt, es doch nicht aus der Flüssigkeit herauskommt, weil es zu weit unter der freien Oberfläche derselben sich befindet. Unter Berücksichtigung aller dieser Umstände kann man die Anzahl N der Moleküle,

[1] Van der Waals unterscheidet eigentlich nicht zwischen einer Flüssigkeit und einem Gas.

[2] Phil. Mag. (5) XXV (1888), p. 165. Auch: Beibl. XII (1888), p. 846.

welche in der Zeiteinheit aus der Flüssigkeit durch ω hindurchgehen, theoretisch berechnen. Aehnliche, etwas einfachere Rechnungen lassen sich für die Dampfmoleküle anstellen; man erhält so einen Ausdruck für die Anzahl N′ der Dampfmoleküle, welche durch dasselbe Element ω in der Zeiteinheit in die Flüssigkeit zurückkehren.

Setzen wir dann

$$N = N'$$

so erhalten wir die Bedingung dafür, dass der Dampfraum mit gesättigtem Dampfe erfüllt ist. Bezeichnen wir die Dichtigkeit der Flüssigkeit mit δ, diejenige ihres gesättigten Dampfes mit δ', so können wir die Bedingung $N = N'$ auch in folgender Form schreiben.

$$F(\delta, \delta') = 0 \quad \ldots\ldots \quad (1)$$

Ausser den Dichtigkeiten δ und δ' enthält die Funktion F noch gewisse charakteristische Constanten des Körpers. Die Form dieser Funktion F lässt sich auf dem angedeuteten Wege ermitteln. Sie hat, wie die Ausführung der Rechnungen ergab, eine transscendente Gestalt; ihre weitere Behandlung ist also mit einigen Schwierigkeiten verknüpft.

Combiniert man Gleichung (1) mit der bekannten Gleichung der gesättigten Dämpfe

$$r = \frac{T}{E}\left(\frac{1}{\delta'} - \frac{1}{\delta}\right)\frac{dp}{dT} \quad \ldots\ldots \quad (2)$$

worin

- p die Spannkraft des gesättigten Dampfes der Flüssigkeit bedeutet,
- T die absolute Temperatur
- E das mechanische Wärmeäquivalent
- r die Verdampfungswärme, welche sich mit Berücksichtigung der äusseren Arbeit ebenso wie die Zahl N nach den vorstehenden Principien berechnen lässt,

so kann man auf theoretischem Wege p als Funktion von T ermitteln.

Denken wir uns nun ein Gas im Dampfraum vorhanden; ein Teil desselben wird in der Flüssigkeit aufgelöst, und zwar hängt die aufgelöste Menge unmittelbar von dem Absorptionscoefficienten des Gases in der Flüssigkeit ab. Dieses Gas muss eine kleine Aenderung in den Zahlen N und N′ hervorrufen. Diese neuen Werte von N und N′ kann man auf demselben Wege berechnen wie für reine Substanzen. Man erhält also eine etwas andere Beziehung zwischen δ und δ', nämlich:

$$F_1(\delta, \delta') = 0 \quad \ldots\ldots \quad (3)$$

Combiniert man wieder (3) mit (2), so erhält man den Wert für die neue Spannkraft p′ in dem Gas.

$p—p'$ giebt uns also unmittelbar die Grösse der Abweichung vom Dalton'schen Gesetz.

Dieselben Betrachtungen gelten auch, wenn statt eines Gases irgend ein anderer Körper in der betreffenden Flüssigkeit gelöst ist. Auf diese Weise könnte man wohl die Dampfdruckerniedrigung, welche von der Menge der gelösten Substanz unmittelbar abhängt, berechnen. Diese Frage müsste, richtig behandelt, zu den Raoult'schen Gesetzen der Dampfdruckerniedrigung führen, deren Zusammenhang mit den Gesetzen des osmotischen Druckes anderweitig bekannt ist.

Mit dieser kurzen Andeutung müssen wir uns hier begnügen. Eine weitere Ausführung des Gegenstandes gehört nicht hierher; ich wollte blos darauf aufmerksam machen, dass man durch solche theoretischen Betrachtungen, von der Clausius'schen Auffassung des Verdampfungsvorganges ausgehend, einiges über das Verhalten gesättigter Dämpfe zum Dalton'schen Gesetz erfahren kann.

Physikalisches Institut.

Strassburg i. E., December 1889.

Berichtigungen.

Seite 6, Zeile 13 von oben, lies «Dampfes» anstatt «Gases».
- 10, Tab. III, erste Zahl in der zweiten Spalte, lies 10,9 anstatt 10,8.
- 23, Zeile 5 von unten, lies «Was nun endlich die Ausgangsfrage betrifft), so schliesse ich,» anstatt «Ich schliesse daraus.»
- 47, Tab. I, vierte Zahl von oben, fünfte Spalte, lies 745,1 anstatt 744,1.
- 57, Tab. IV, fünfte Zahl von oben, fünfte Spalte, lies 21,6 anstatt 20,6.
- 60, letzte Zahl der ersten Spalte der Tabelle, lies 3 30 anstatt 3 10.
- 81, Tab. VIII, letzte Zahl, erste Spalte, lies 5 0 anstatt 0.
- 81, Zeile 7 von unten, lies «gebe ich in der» anstatt «gebe ich der».

Curriculum vitae.

Ich, Prinz Boris Galitzine, Sohn des Fürsten Boris Galitzine, wurde in St. Petersburg am 2. März 1862 geboren. Im Jahre 1875 trat ich in die See-Schule zu St. Petersburg ein, woraus ich im Jahre 1880 als Marine-Officier entlassen wurde.

Behufs weiterer Ausbildung in den mathematischen Wissenschaften (hauptsächlich Mathematik und Astronomie) besuchte ich die See-Akademie zu St. Petersburg von 1884 bis 1886.

Bald nach Beendigung dieser Studien habe ich die russische Marine als Lieutenant verlassen und kam im Sommersemester 1887 nach Strassburg, um mich dem Studium der Physik zu widmen.

Publiciert habe ich

in Russland — Ein Lehrbuch über ausgewählte Kapitel der Meteorologie (nach den Vorlesungen von Herrn Prof. Rykatscheff in der See-Akademie).

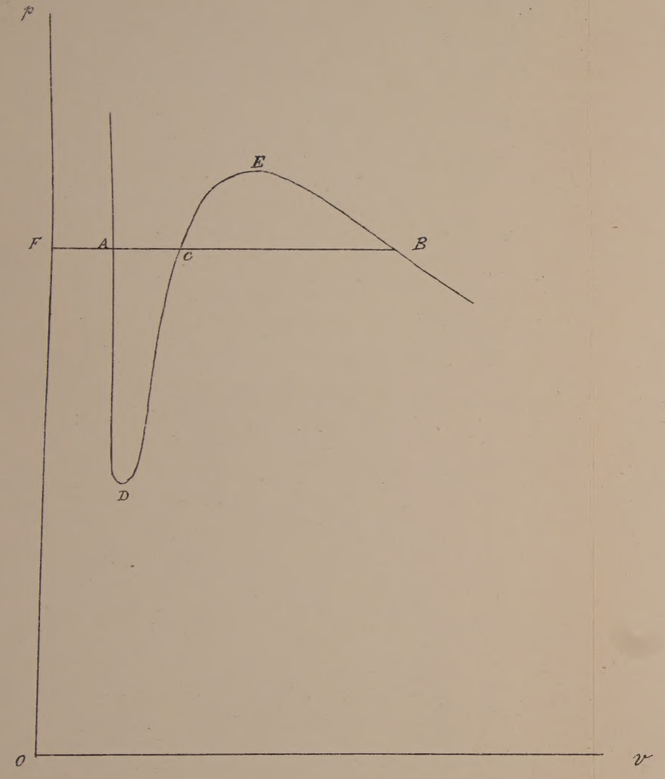
in Deutschland — Zwei Abhandlungen :

1) «Ueber den Einfluss der Krümmung der Oberfläche einer Flüssigkeit auf die Spannkraft ihres gesättigten Dampfes». (Wied. Ann. 35. p. 200 1888).

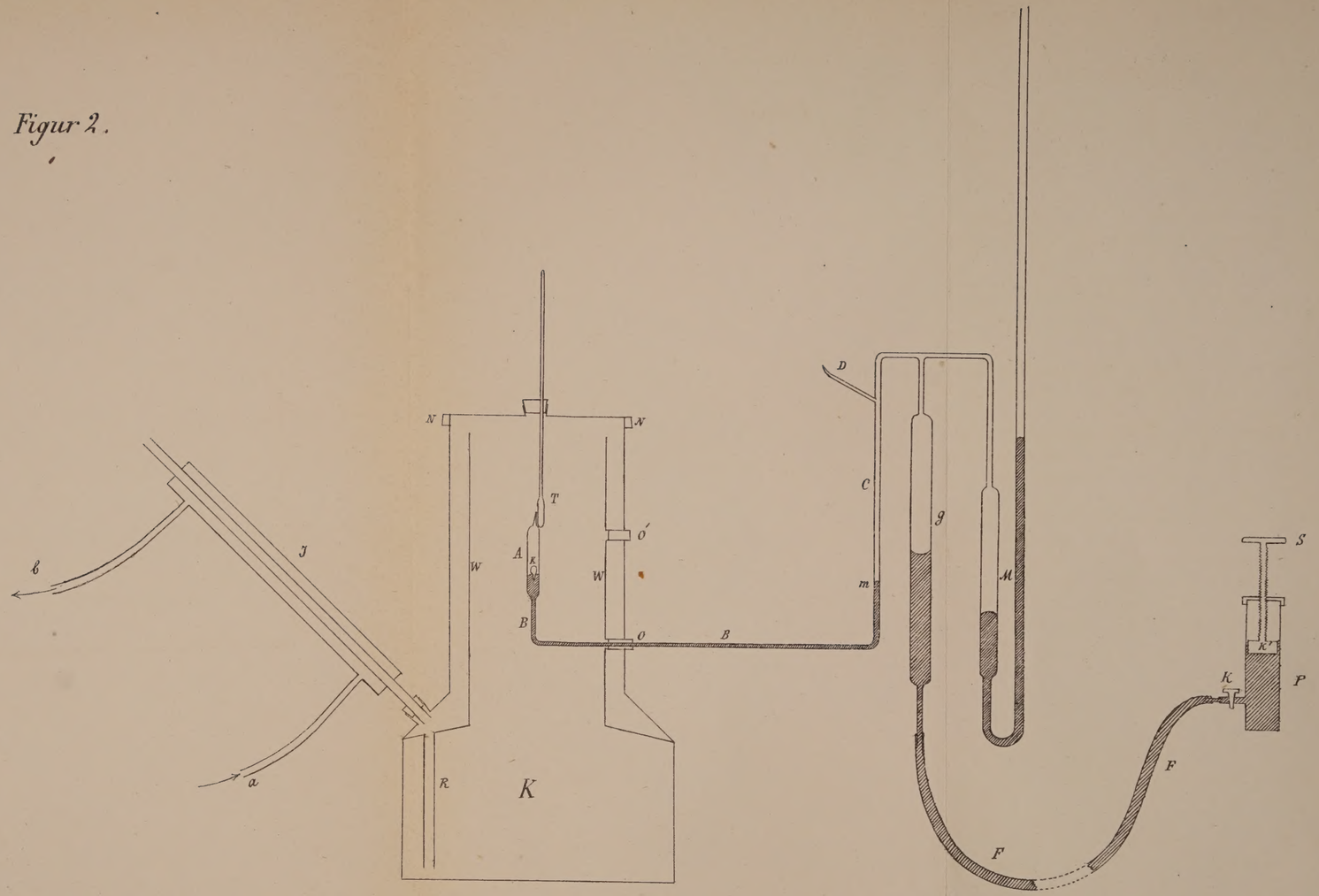
2) «Ueber die Wirkungsweite der Molekularkräfte». (Zeitschrift für physikalische Chemie IV. 4. p. 417. 1889).

Vorlesungen in Strassburg habe ich gehört bei den Herren : Christoffel, Cohn, Kohlrausch, Kundt, Reye, Schering. Ihnen allen spreche ich meinen besten Dank aus, namentlich jedoch Herrn Professor Kohlrausch für die gütige Unterstützung bei der vorliegenden Arbeit.

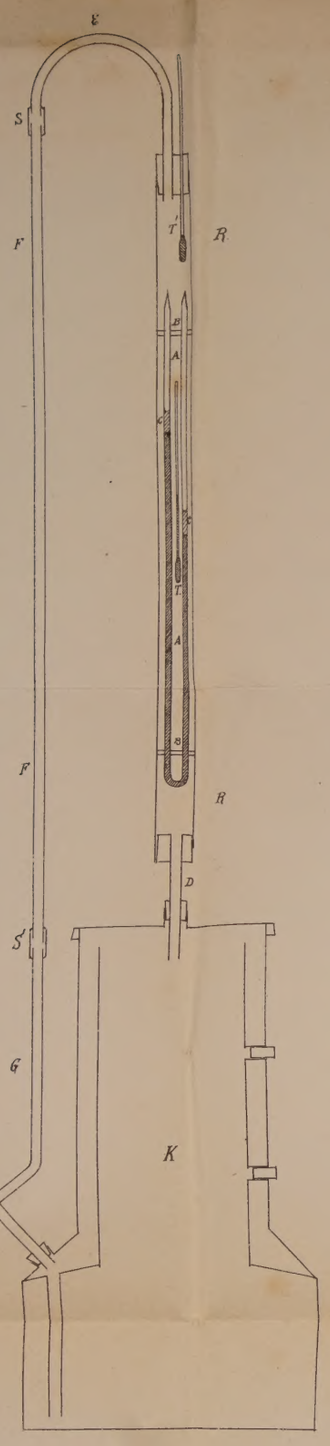
Figur 1.



Figur 2.



Figur 3.



Figur 4.

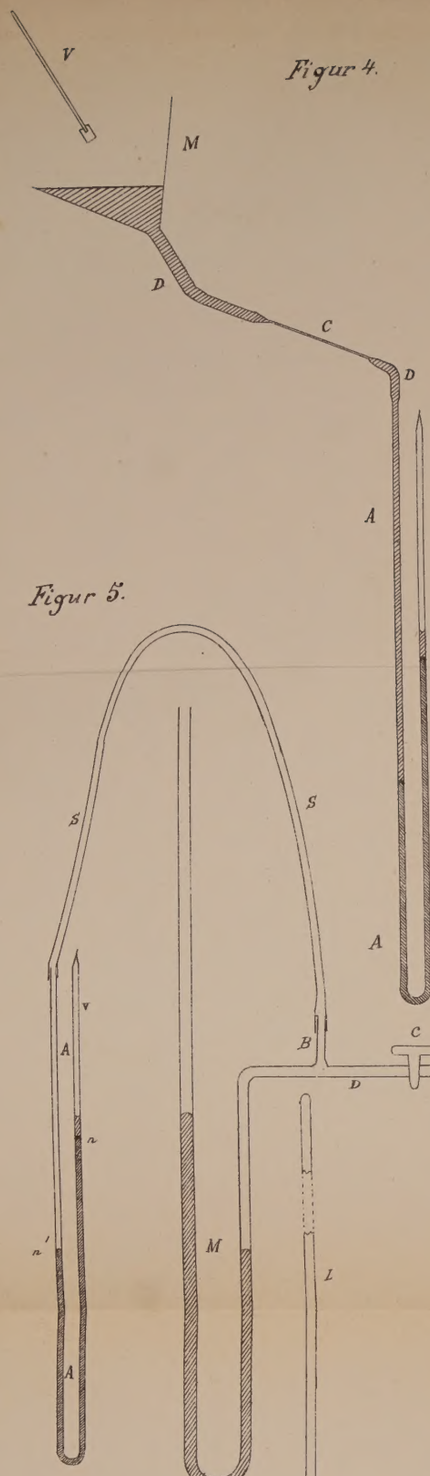
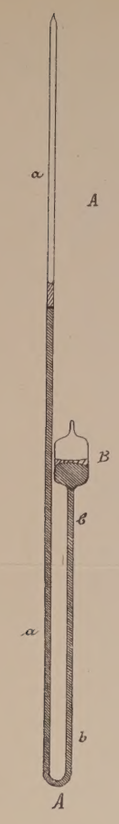
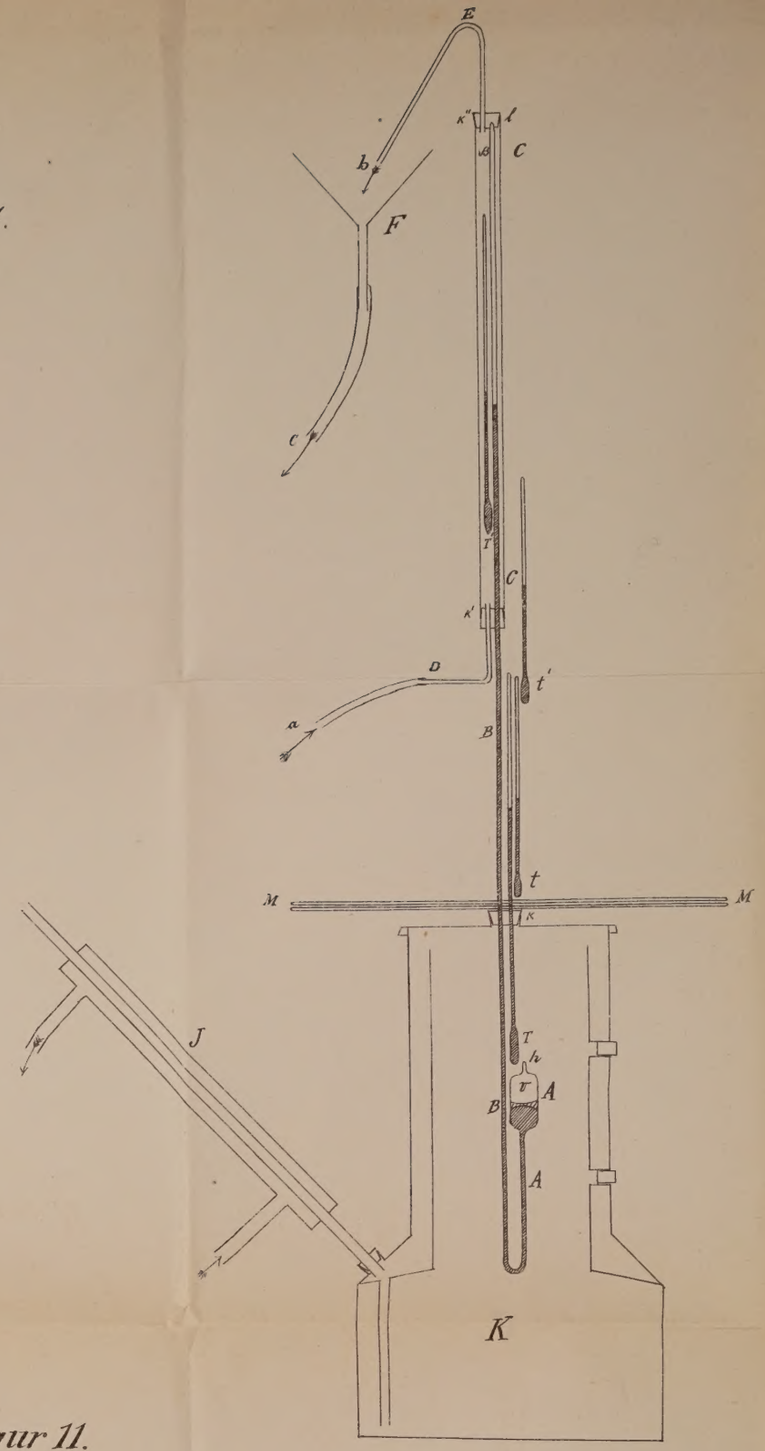


Fig. 6.



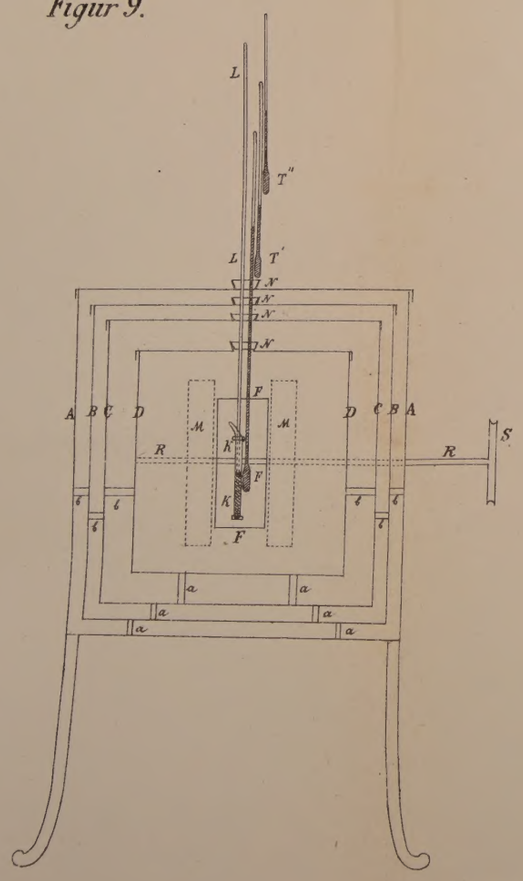
Figur 7.



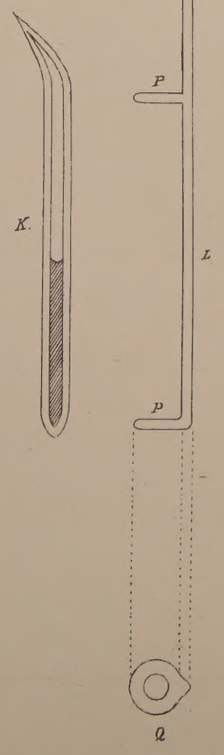
Figur 5.

Figur 8.

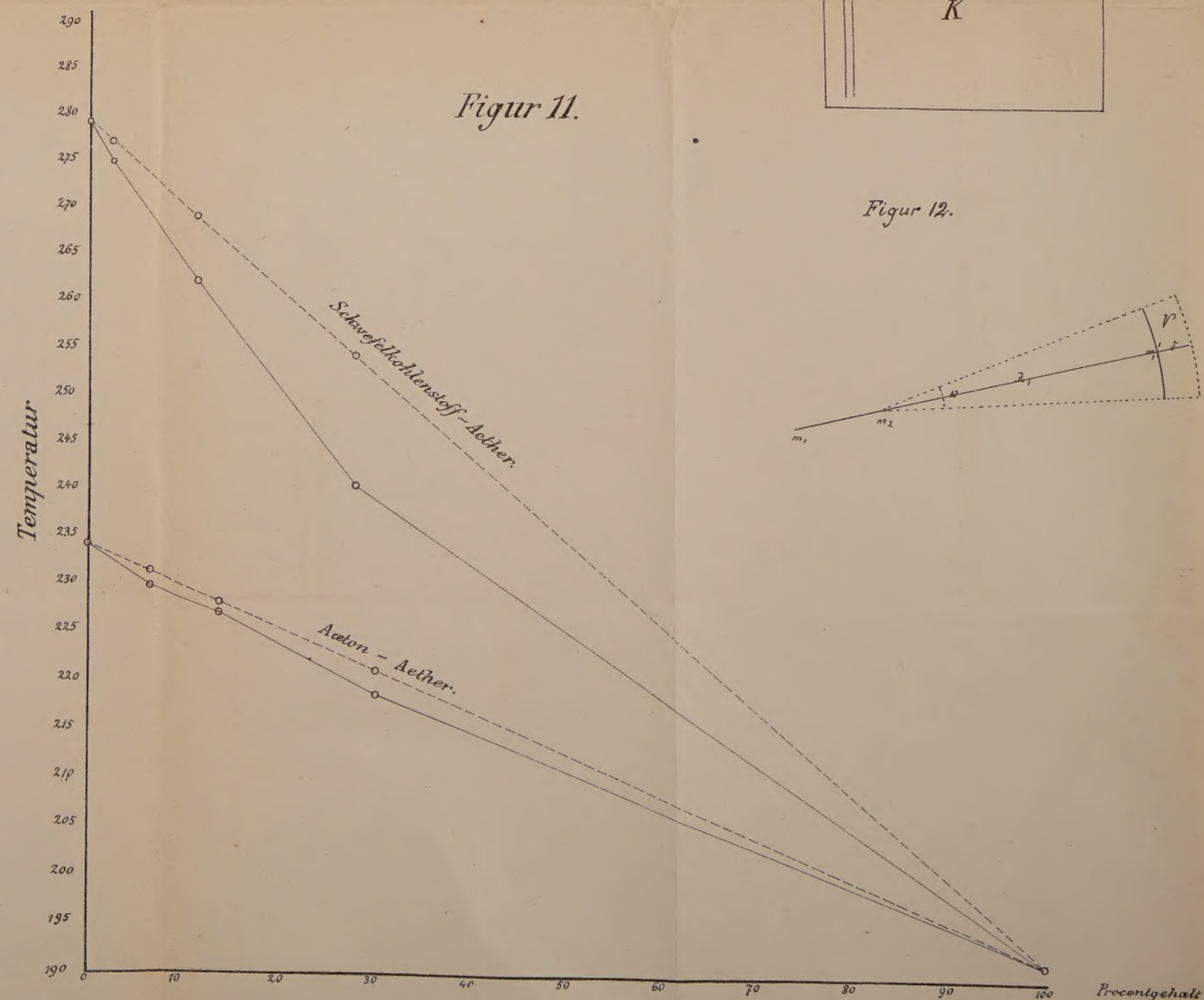
Figur 9.



Figur 10.



Figur 11.



Figur 12.